

l'intégrale

PRÉPAS SCIENTIFIQUES

A.-S. BERNARD, S. CLÉDE, M. ÉMOND,
H. MONIN-SOVER, J. QUÉRARD

Techniques expérimentales en Chimie

CONFORME
AU NOUVEAU
PROGRAMME

Tout pour réussir les TP aux concours

Rappels théoriques

Mises en œuvre pratiques

Exemples concrets

www.biblio-scientifique.net

DUNOD

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

l'intègre

Techniques expérimentales en CHIMIE

Réussir les TP aux concours

Anne-Sophie Bernard

Professeur agrégé de chimie
au centre de préparation
à l'agrégation de l'ENS Paris
Ancienne élève de l'ENS Lyon

Sylvain Clède

Professeur agrégé de chimie
au centre de préparation
à l'agrégation de l'ENS Paris
Ancien élève de l'ENS Cachan

Matthieu Émond

Professeur agrégé de chimie
en classes préparatoires
au lycée Sainte Geneviève de Versailles
Ancien élève de l'ENS Paris
Docteur en chimie physique et analytique

Hélène Monin-Soyer

Professeur agrégé de chimie
et responsable du centre de préparation
à l'agrégation de chimie de l'ENS Paris
Ancienne élève de l'ENS Cachan
Docteur en chimie physique

Jérôme Quérard

Professeur agrégé de chimie
au centre de préparation
à l'agrégation de l'ENS Paris
Ancien étudiant de l'ENS Paris

Coordination : **Matthieu Émond**

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
--	--



© Dunod, Paris, 2012
ISBN 978-2-10-057538-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface

C'est avec plaisir que j'ai accepté d'écrire la préface de cet ouvrage !

Le livre des « Techniques Expérimentales en Chimie » s'adresse principalement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles.

Il est à mon avis original en ce sens qu'il ne présente pas une liste de manipulations mais qu'il s'intéresse essentiellement aux remarques générales concernant les manipulations, qui sont classées par fiches bien individualisées pour en faciliter la lecture. On trouve en annexe de chaque fiche un « Pour aller plus loin » concis et fort utile !

Parmi les points généraux que j'ai appréciés, je citerai – en particulier – la présentation des pictogrammes de sécurité, des mentions de dangers (H) et des conseils de prudence (P) mis à jour conformément aux dernières recommandations de fin 2010, mais aussi la fiche sur les incertitudes expérimentales présentée de manière synthétique et qui aborde bien l'aspect statistique des résultats des mesures en travaux pratiques sur lequel on insiste maintenant de plus en plus.

Parmi les remarques plus ponctuelles que j'ai aimées voir dans ce livre, j'indique seulement ici celles qui sont souvent des questions difficiles pour les élèves :

- la définition rigoureuse de l'équivalence dans un dosage direct ;
- la différence simplement expliquée entre les dosages indirect et en retour ;
- la fiche « thermodynamique » sur l'utilité des extractions multiples avec un calcul simple utilisant le coefficient de partage ;
- la différence entre une distillation hétéroazéotropique et un entraînement à la vapeur, présentée à partir d'une analyse rigoureuse du diagramme binaire liquides non miscibles-vapeur ;
- la définition précise du point éclair ; *etc.*

Par ailleurs j'insiste sur la clarté des conseils pour les gestes les plus simples notamment sur les quantités de réactifs à considérer dans une manipulation, les recommandations générales d'utilisation des appareils de pH-métrie, conductimétrie, spectrophotométrie, les conseils sur les protocoles en chimie organique (indiquant avec précision le rôle des pinces et noix dans les montages) et enfin le soin à apporter pour « faire une belle chromatographie » sur colonne ou sur couche mince.

En conclusion, je suis convaincu que cet ouvrage sera utile aux élèves pour préparer l'épreuve de travaux pratiques aux concours des grandes écoles mais aussi pour les étudiants préparant les concours de recrutement de l'Éducation Nationale.

Je le recommande vivement et je crois qu'il devrait figurer parmi les ouvrages de la bibliothèque des laboratoires d'enseignement de chimie !

*Jean-Pierre FOULON,
ancien professeur de chimie en PC* au lycée Henri IV de Paris.*

Introduction

Cet ouvrage décrit des techniques expérimentales utilisées tant en chimie analytique qu'en chimie organique. Présenté sous forme de fiches pour une utilisation facilitée, il permet d'aborder indépendamment chaque technique, pour compléter ou consolider des acquis.

Étant basé sur la pratique expérimentale, cet ouvrage débute par des fiches concernant la sécurité et le risque chimique (incluant la nouvelle réglementation CLP pour les produits chimiques). S'en suit une présentation du calcul d'incertitudes qui est indissociable de la mesure d'une grandeur physique. Il aborde ensuite des techniques expérimentales de chimie générale et analytique, puis de chimie organique.

Outre quelques fiches généralistes comme celles décrivant la verrerie et le déroulement global d'une synthèse organique, chaque technique est détaillée spécifiquement. Le « **principe de la technique** » est explicité en s'appuyant sur des fondements théoriques, puis une « **mise en œuvre pratique** » est détaillée point par point.

Le discours s'appuie sur des schémas (verrerie, appareils de mesure, montages expérimentaux, électrodes), des graphiques et des courbes. La réalisation pas à pas de certaines étapes expérimentales est aussi présentée (pipetage à l'aide d'une pipette jaugée, dilution dans une fiole jaugée, utilisation d'une ampoule à décanter, remplissage d'une colonne de chromatographie, *etc.*).

Dans la marge, apparaissent des commentaires sur un point particulier du texte (erreurs à éviter, astuces de manipulation, conseils particuliers, *etc.*) et parfois une brève approche historique (« Un peu d'histoire »).

La plupart des fiches se terminent par deux rubriques supplémentaires :

- « **Et concrètement à la paillasse ?** » : afin de mettre à profit les informations contenues dans la fiche, un exemple de manipulation réalisable en séance de T.P. et utilisant la technique considérée est présenté. Les résultats sont exploités comme l'expérimentateur est amené à le faire au laboratoire. En particulier, les calculs d'incertitudes sont réalisés pour les titrages.
- « **Pour aller plus loin...** » : présentée sous forme de questions, cette rubrique permet d'aborder des notions qui sortent du cadre strict des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles.

Les techniques expérimentales présentées dans cet ouvrage sont celles que doivent connaître les étudiants des classes préparatoires. Leur maîtrise permet d'aborder sereinement l'épreuve de travaux pratiques de chimie des concours d'entrée aux grandes écoles.

Au cours de cette épreuve, le candidat réalise des manipulations de chimie générale et/ou organique au cours desquelles il est amené à suivre et analyser un mode opératoire décrit et/ou à proposer un protocole pour obtenir un résultat dans le cadre d'une démarche d'investigation.

Une **lecture attentive du sujet** permet d'avoir une idée générale du déroulement des manipulations et des temps morts. Elle permet de prendre conscience du nombre d'expériences, de leur durée, de leur but et **d'optimiser ainsi la gestion du temps** de l'épreuve.

L'évaluation de l'épreuve est d'abord basée sur l'**habileté** avec laquelle le candidat manipule les outils courants du chimiste, qu'il doit donc connaître parfaitement. Le jury l'interroge régulièrement oralement afin qu'il **justifie** pourquoi et comment il réalise une opération. Le jury est attentif au fait que le candidat respecte les **consignes de sécurité** (port des équipements de protection individuelle, manipulation des produits chimiques en adéquation avec leur dangerosité). Une annexe indique pour chaque sujet la toxicité des produits employés.

L'épreuve de travaux pratiques est une épreuve **orale et pratique** où le candidat doit faire preuve d'**autonomie et d'adaptation**.

Les étudiants préparant les concours de recrutement de l'Éducation Nationale (CAPES et agrégations de sciences physiques), ainsi que les élèves des classes de BTS et d'IUT, y trouveront de précieux conseils pour la préparation de leurs épreuves pratiques de chimie.

Notre expérience d'examineurs de T.P. de chimie aux concours d'entrée aux Écoles normales supérieures et d'enseignants formant des élèves aux concours de recrutement de l'Éducation Nationale nous a montré que souvent les pratiques expérimentales en elles-mêmes, même les plus simples, sont mal maîtrisées par les candidats ayant parfois un bagage théorique important.

Cet ouvrage se veut donc un support pour transposer et compléter à la paillasse des acquis théoriques, afin que la pratique expérimentale soit mieux comprise et donc mieux réalisée en toute sécurité.

Nous tenons à remercier nos collègues et amis pour la relecture minutieuse des premières épreuves et leurs précieux conseils : Thomas BARILERO, Agnès ÉMOND-DESPRÈS, Ludovic FOURNIER, Rémi LE ROUX, Anne-Laure LEFÈVRE, Jean-Baptiste ROTA.

Nous tenons à remercier particulièrement Jean-Pierre FOULON qui a accepté de préfacier cet ouvrage ; Xavier BATAILLE et David CHAPÉLIER qui ont accepté de relire notre manuscrit.

Merci aussi à Jean-Bernard BAUDIN, Ludovic JULLIEN et Clotilde POLICAR pour leur bienveillance à l'égard de ce projet.

Les auteurs

Notations

Phases des espèces chimiques

La phase dans laquelle se trouve l'espèce chimique considérée est systématiquement indiquée en indice :

- $A_{(s)}$ signifie que l'espèce A est en phase solide ;
- $A_{(l)}$ signifie que l'espèce A est en phase liquide ;
- $A_{(g)}$ signifie que l'espèce A est en phase gaz ;
- $A_{(aq)}$ signifie que l'espèce A est en solution dans un solvant aqueux ;
- $A_{(org)}$ signifie que l'espèce A est en solution dans un solvant organique.

Équations

- Le symbole $\rightleftharpoons$ réfère à une réaction chimique à l'équilibre.
- Le symbole $=$ traduit le bilan comptable des espèces chimiques à l'échelle macroscopique.
- Le symbole $\longrightarrow$ est utilisé lors de la présentation d'une étape de synthèse et explicite le sens de la transformation d'une molécule en une autre. Il est souvent accompagné au dessus ou en dessous de données expérimentales telles que le solvant, le catalyseur, un réactif, la température, le temps de chauffage *etc.*

Fixations dans les montages

Dans les schémas de montage, les fixations et les clips de sécurité sont figurés par les symboles suivants :

- • pour une fixation ferme de type pince trois-doigts ;
- ◦ pour une fixation lâche de type pince trois-doigts ;
- ■ pour une fixation ferme de type pince plate ;
- ★ pour un clip de sécurité.

Sommaire

1	Sécurité au laboratoire	9
2	Risque chimique	13
3	Présentation des résultats et incertitudes	19
4	Verrerie	27
5	Pesée	35
6	Dosages et titrages	39
7	Titrage colorimétrique	45
8	Potentiométrie	51
9	pHmétrie	59
10	Conductimétrie	65
11	Spectrophotométrie UV-visible	71
12	Déroulement d'une synthèse	77
13	Chauffage à reflux	83
14	Appareil de Dean-Stark	87
15	Appareil de Soxhlet	91
16	Filtration et essorage	93
17	Extraction liquide/liquide	97
18	Séchage d'une phase organique	105
19	Évaporateur rotatif	107
20	Chromatographie sur couche mince	111
21	Détermination d'une température de fusion	117
22	Réfractométrie	121

23 Polarimétrie	127
24 Chromatographie sur colonne	133
25 Recristallisation	141
26 Distillation	145
Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)	155
Bibliographie	161
Index	163

Fiche n°1

Sécurité au laboratoire

Travailler dans un laboratoire de chimie expose à des **risques** dus aussi bien aux **produits chimiques** potentiellement toxiques qu'au **matériel spécifique** qu'un expérimentateur doit connaître pour les utiliser sans danger. Il faut ainsi avoir conscience des risques encourus et tout faire pour **protéger les autres et soi-même**, tout en gardant en tête que le danger peut venir d'autrui.

La lecture précise des modes opératoires de T.P. et la compréhension globale des phénomènes mis en jeu permettent généralement de prévenir certaines erreurs de manipulation entraînant des situations à risque.

Une question de bon sens

Le simple fait d'entrer dans un laboratoire de chimie impose le **respect strict de certaines règles** :

- Ne pas fumer.
- Ne pas manger ou boire. Ne pas mâcher de chewing-gum.
- Ne pas encombrer le sol avec divers sacs, cartables, *etc.* En particulier, laisser dégagés les allées et les chemins d'accès vers les sorties de secours.
- Ne pas encombrer la paillasse avec classeurs, trousse, *etc.*
- Ne pas courir.
- Ne pas utiliser de téléphone portable.
- Ne pas porter à la bouche ou au visage ses mains, son stylo, *etc.*
- Ne pas manipuler seul.
- Ne pas faire des essais de manipulation sans avertir l'enseignant.
- Ne pas goûter ou sentir les produits chimiques.
- Ne pas jouer avec le matériel.
- Manipuler debout.



Interdiction de
fumer



Interdiction de
manger ou boire

Il faut de plus **se laver les mains** régulièrement pendant un T.P. et systématiquement avant de sortir, temporairement ou définitivement, du laboratoire.

La tenue du chimiste

L'entrée dans un laboratoire de chimie nécessite une tenue adaptée :

- Un **pantalons** couvrant les jambes et des **chaussures plates fermées** pour minimiser les zones de peau exposées en cas de projections.
- Les **cheveux longs attachés**.
- Pas de bague, bracelet, montre.
- **Pas de lentilles de contact** qui peuvent être attaquées par les solvants volatils.

Les équipements de protection individuelle

S'ajoutent aux règles vestimentaires de base le port d'équipements de protection individuelle :

- Des **lunettes de sécurité** ou des sur-lunettes placées **sur les yeux à tout moment**.
- Une **blouse en coton** qui doit être **boutonnée** et avoir des **manches longues**.
- Des **gants** à utiliser à bon escient.



Le bon usage des gants

La manipulation de produits corrosifs ou nocifs nécessite le port de gants de taille adaptée. En laboratoire d'enseignement, deux types de gants sont généralement rencontrés :

Entre 1 et 5 % de la population est allergique au latex. Dans ce cas, il convient de prévenir l'enseignant et de n'utiliser que des gants en nitrile.

- Des **gants en latex** : bien adaptés pour la manipulation de solutions aqueuses. Ils sont généralement blancs ou beiges.
- Des **gants en nitrile** : plus coûteux mais moins perméables aux substances organiques. Ils sont généralement colorés : bleus, violets...

Quelques points sont à retenir concernant l'usage des gants :

- Ils sont à **usage unique**.
- Ils ne constituent **pas une protection absolue** et ne sont **pas indéfiniment imperméables** : ils doivent être **changés régulièrement**, en particulier dès qu'ils sont en contact avec un produit toxique, qu'ils se détendent ou qu'ils sont troués ou tâchés.
- Ils doivent être exclusivement utilisés pour manipuler produits et verrerie et jamais pour taper sur un clavier, ouvrir une porte, *etc.* De plus, il ne faut pas se toucher le visage ou les cheveux avec des gants.

Si un produit a traversé le gant, il est maintenu en contact avec la peau, augmentant le risque chimique.

Pour retirer une paire de gants sans se souiller les mains, il suffit de les retourner en tirant sur la partie à la base du poignet. Une fois les deux gants au bout des doigts, on en fait une boule qui est jetée dans la poubelle appropriée (fiche 2). Il convient de se laver les mains après avoir ôté ses gants.



Comment retirer ses gants ?

Notons qu'on est généralement plus maladroit lorsque l'on porte des gants. **Il est donc préférable de manipuler une solution non toxique et non corrosive sans gant.** Par exemple, il est inapproprié de porter des gants pour pipeter une solution de sulfate de cuivre (II).

Les équipements de protection collective

La hotte aspirante ou la sorbonne

Les produits nocifs ou toxiques par inhalation doivent être manipulés sous **hotte aspirante**. Plusieurs consignes doivent alors être respectées :

- Enclencher l'aspiration.
- Manipuler avec la vitre **le plus bas possible : seuls les avant-bras** sont introduits dessous. Il est cependant important de garder une posture aussi confortable que possible pour manipuler.
- Ne jamais mettre la tête sous la hotte.
- Ne pas manipuler trop près du bord de la paillasse.
- Éviter que la paillasse de la hotte ne soit trop encombrée.

La douche

Elle se trouve généralement à l'entrée de la salle et doit être utilisée en cas de **brûlure ou de projection chimique étendue**. Il est recommandé de se déshabiller une fois sous l'eau (sauf si les vêtements collent à la peau).

Par ailleurs, il existe des douches portatives, de même forme qu'un extincteur mais de couleur verte.

En cas de brûlure ou de projection peu étendue, passer la zone touchée sous l'eau courante pendant environ 15 min à une vingtaine de centimètres du jet.

Le rince-œil

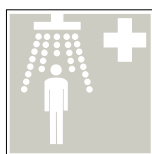
Il doit être systématiquement utilisé en cas de **projection oculaire**.

En l'absence de rince-œil, laver immédiatement à l'eau du robinet tiède pendant 15 à 20 min. **Ne pas chercher à ôter les lentilles de contact**, qui n'auraient pas dû être portées...

Pour tout accident oculaire, faire un bilan ophtalmologique dans les plus brefs délais.

La couverture anti-feu

Elle permet d'étouffer le feu sur une personne. Pour cela, il faut empêcher la personne de courir, la plaquer au sol et étouffer les flammes avec la couverture en protégeant ses propres mains. **Ne pas utiliser d'extincteur directement sur une personne.**



Pictogrammes localisant la douche de sécurité, le rince-œil et la couverture anti-feu.

La conduite à tenir en cas d'accident

En cas d'accident de personne, le témoin de l'accident est le premier maillon de la chaîne de secours. S'il n'a aucune formation de secourisme son rôle est, dans l'ordre, de :

1. **se protéger ;**
2. **protéger la victime et les autres témoins ;**
3. **alerter les secours.**

Numéros d'appel d'urgence	
Numéro d'appel d'urgence européen	112
SAMU	15
Sapeurs pompiers	18

Au téléphone avec les secours, il faut donner :

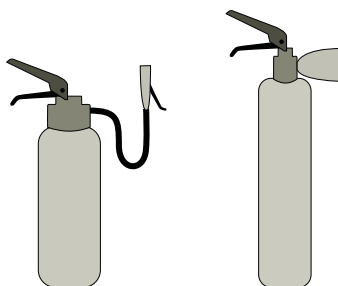
- son nom ;
- le numéro de téléphone depuis lequel on appelle ;
- l'adresse exacte (bâtiment, étage) ;
- une description de l'accident ;
- quelques informations sur la victime (âge, sexe) et son état général (saignement, brûlure, inconscience).

Dans tous les cas **ne jamais raccrocher sans autorisation.**

POUR ALLER PLUS LOIN...

Quel extincteur utiliser en cas d'incendie ?

Il existe trois catégories d'extincteurs selon le type de feu. Même si leur forme varie en fonction de ce qu'ils contiennent, le moyen le plus sûr de les identifier est de lire l'étiquette.



À gauche : schéma d'un extincteur à eau, à mousse ou à poudre. À droite : schéma d'un extincteur à dioxyde de carbone.

		eau/mousse	poudre	CO ₂
Feu « sec »	Papier, tissus, bois...	✓	✓	✗
Feu « gras »	Solvants, graisses, huiles, vernis, plastiques...	✗	✓	✓
Feu de gaz	propane, acétylène, butane...	✗	✓	✓
Feu de métaux	Sodium, calcium, magnésium...	✗	✗	✗
Feu électrique		✗	✓	✓

✓ : approprié ; ✗ : non approprié.

Notons que seul **le sable** est indiqué pour éteindre les feux de métaux.

Fiche n°2

Risque chimique

Que ce soit pour les stocker ou les manipuler, il est nécessaire de **connaître** les **produits chimiques** utilisés et les **dangers** associés. Toute personne les utilisant est responsable de leur gestion, de leur prélèvement jusqu'à leur élimination.

Ainsi, **avant** de réaliser une expérience, il faut :

- **examiner attentivement le mode opératoire** proposé ;
- **comprendre les manipulations envisagées** et se poser les bonnes questions : À quoi sert ce produit ? Est-il toxique ? Si oui, puis-je le remplacer par un autre ? *etc.*
- **se renseigner sur les produits chimiques** qui vont être utilisés, afin de les manipuler correctement et d'envisager des solutions pour leur élimination.

Par produits chimiques, on entend ici les réactifs, les catalyseurs, le solvant mais aussi les produits de la réaction qui sont potentiellement toxiques.

Connaissance des produits utilisés

Il existe trois grandes catégories de **dangers intrinsèques** aux substances chimiques :

- les **dangers physiques** (risque d'explosion, d'inflammation, *etc.*) ;
- les **dangers pour la santé** (toxicité aiguë, lésion oculaire, toxicité pour la reproduction, *etc.*) ;
- les **dangers pour l'environnement** (danger pour les milieux aquatiques).

Les produits chimiques sont nécessairement **stockés** dans une pièce prévue à cet effet, à **accès restreint**. Les critères de stockage dépendent de la nature même des produits. En particulier, certaines substances chimiques doivent être stockées à basse température.

Règlement C.L.P. (*Classification, Labelling, Packaging*)

Afin d'harmoniser **la classification, l'étiquetage et l'emballage** des produits chimiques, une nouvelle réglementation européenne a été mise en place. Elle est applicable aux substances pures depuis le 1^{er} décembre 2010 et le sera aux mélanges à partir du 1^{er} juin 2015.

La première information sur les dangers d'une substance chimique est fournie par l'**étiquette** sur laquelle doit apparaître au moins :

- le **nom du produit** ;
- des **pictogrammes de danger** ;
- des **mentions de dangers** (phrases H) ;
- des **conseils de prudence** (phrases P) ;
- une **mention d'avertissement**.

Sur l'étiquette, peuvent aussi figurer des grandeurs physiques (densité, masse molaire, composition, *etc.*).

L'image suivante donne l'exemple d'une étiquette de toluène.



Pictogramme	Classe de dangers associés
 SGH01	Substance ou mélange susceptible d'exploser.
 SGH02	Substance ou mélange susceptible de s'enflammer.
 SGH03	Substance ou mélange sous forme de gaz, liquide ou solide capable de provoquer ou favoriser un incendie.
 SGH04	Gaz sous pression.
 SGH05	Substance ou mélange corrosif susceptible d'attaquer ou de détruire les tissus ou organes vivants tels que la peau ou les yeux, et les métaux lors d'un contact.
 SGH06	Substance ou mélange responsable d'effets de toxicité aiguë après administration par voie orale, cutanée ou par inhalation.
 SGH07	Substance ou mélange qui par voie orale, cutanée ou par inhalation peut provoquer des effets nocifs, une irritation pour la peau, les yeux ou les voies respiratoires, une sensibilisation cutanée. Substance ou mélange qui après une exposition unique peut entraîner des effets altérant le fonctionnement de certains organes cibles. Substance ou mélange pouvant présenter des effets narcotiques.
 SGH08	Substance qui entraîne une hypersensibilité respiratoire par inhalation. Substance capable d'induire dans les cellules germinales chez l'homme des mutations (mutagène). Substance ou mélange qui induit des cancers (cancérogène). Substance ou mélange susceptible de présenter des effets néfastes pour la reproduction chez l'homme (toxique pour la reproduction). Substance ou mélange qui après une exposition unique ou répétée peut entraîner des effets altérant le fonctionnement de certains organes cibles, ces effets étant réversibles ou non, immédiats ou retardés. Substance ou mélange pouvant entraîner des graves effets aigus suite à l'entrée dans la trachée ou les voies respiratoires inférieures.
 SGH09	Substance ou mélange présentant une toxicité aiguë ou chronique pour les organismes aquatiques.

Substances C.M.R. : Cancérogène, Mutagène, toxique pour la Reproduction

Quelques exemples de substances C.M.R. : aniline, benzène, 1,3-butadiène, chlorure de cobalt (II), dichromate de potassium, mercure, phénol...

Il existe une **classification européenne** de **produits chimiques C.M.R.** qui s'appuie sur des résultats d'études animales et/ou humaines. La liste des substances C.M.R. évolue car tous les produits n'ont pas été testés.

Les composés C.M.R. doivent être stockés sous clé et utilisés en respectant scrupuleusement les consignes de sécurité.

Recherche d'informations complémentaires

Lors de l'achat d'un produit chimique, le vendeur doit fournir une **fiche de données de sécurité** (F.D.S.). Ce document très complet reprend les indications portées sur l'étiquette en précisant des données physico-chimiques, des données toxicologiques, des recommandations pour le transport...

L'Institut National de Recherche et de Sécurité (I.N.R.S.) qui est chargé de la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles possède un site internet www.inrs.fr donnant des détails sur la réglementation et sur le risque chimique en général.

Gestion des déchets

Les **déchets chimiques** produits lors de manipulations en laboratoire sont des **substances réactives**.

Il est donc indispensable d'**étiqueter** correctement (nom, concentration) tous les récipients contenant des substances chimiques tout au long d'une manipulation afin de gérer ensuite les déchets produits.

Dès la fin de la manipulation, les déchets doivent être jetés dans des bidons **adaptés aux produits et spécifiques du type de déchets à éliminer**. Chaque bidon de récupération doit être correctement étiqueté pour éviter toute ambiguïté.

Sécurité : certains produits doivent être détruits avant élimination car ils sont très réactifs, en particulier des oxydants comme les solutions de permanganate de potassium ou les solutions de diiode.

En général, il existe des **bidons de récupération** pour :

- les solvants organiques non halogénés ;
- les solvants organiques halogénés ;
- les solutions aqueuses contenant des sels métalliques ;
- les solutions aqueuses acides ;
- les solutions aqueuses basiques ;
- les solutions de produits toxiques.

La silice est récupérée dans une poubelle spécifique.

Les solides organiques sont, dans la mesure du possible, redissous dans un solvant tel que l'acétone et jetés dans le bidon de récupération des solvants organiques non halogénés. Les solides insolubles sont jetés dans des fûts spécifiques dans lesquels sont aussi déposés les gants et tous les consommables ayant été en contact avec des produits chimiques.

Le **verre cassé** est placé après rinçage dans un **fût spécifique au verre**.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Qu'est-ce que le point éclair ?

Le point éclair est la température à laquelle une substance commence à former suffisamment de vapeurs pour que celles-ci s'enflamment en présence d'air et d'un point d'ignition. La valeur du point éclair de l'éthanol à 95 % est de 17 °C.

Existe-t-il des produits interdits au lycée ?

Il est nécessaire de limiter au maximum l'utilisation des produits chimiques classés C.M.R. En particulier au lycée, la présence de mercure et de ses sels, de méthanol, de sels de chrome, de benzène, de tétrachlorure de carbone et de chloroforme est à proscrire. Selon le rôle de la substance lors de la manipulation, on peut envisager de la remplacer par une autre molécule moins toxique. Par exemple, si un mode opératoire préconise l'utilisation du méthanol comme solvant, il est souvent possible d'utiliser à la place de l'éthanol qui possède des propriétés voisines.

Qu'advient-il des bidons de déchets de produits chimiques ?

Les bidons de déchets de produits chimiques sont enlevés par des sociétés spécialisées dans la gestion des déchets. Avant d'effectuer les retraitements, des prélèvements sont systématiquement pratiqués pour analyser le contenu de chaque bidon. La plupart des déchets organiques sont incinérés (certains solvants peuvent être distillés s'ils ne sont pas inflammables). Les acides et bases et les oxydants et réducteurs inorganiques sont neutralisés. Les sels métalliques sont précipités puis retraités.

Pourquoi trier les solvants organiques halogénés et non halogénés ?

Les solvants non halogénés sont incinérés alors que les solvants halogénés sont traités différemment puisque leur combustion directe dégage des sous-produits dangereux comme du chlorure d'hydrogène ($\text{HCl}_{(g)}$).

Fiche n°3

Présentation des résultats et incertitudes

La mesure d'une observable est nécessairement entachée d'une **erreur**, qu'elle soit aléatoire (dispersion statistique des mesures) ou systématique (biais expérimental). La valeur numérique associée à la mesure n'a donc de sens que si elle est suivie de l'**incertitude** sur cette valeur.

En chimie analytique, l'estimation de la confiance qu'on peut avoir dans la mesure des observables usuelles *pH*, absorbance, conductance, pouvoir rotatoire, *etc.* (permettant de déterminer des quantités de matière ou des concentrations) est fondamentale.

Présentation d'un résultat

Supposons que nous voulons mesurer une grandeur physique ou chimique notée **A**.

Le **résultat de la mesure** *A* de la grandeur **A** ne doit pas être une valeur numérique brute mais doit être présenté sous la forme suivante :

$$A = (a \pm \Delta A) \text{ unité de A}$$

avec :

- *A* : le **résultat de la mesure** ;
- *a* : la **valeur numérique de la mesure** ;
- ΔA : l'**incertitude de la mesure**, c'est à dire l'estimation de la plage de valeurs qui contient vraisemblablement la **valeur vraie** (la valeur numérique de la mesure que l'on obtiendrait si l'opération de mesure était parfaite).

$\frac{\Delta A}{A}$ est appelée incertitude relative.

Dans cette écriture de *A*, la **notation scientifique** est privilégiée, avec la même puissance de dix pour la valeur numérique et l'incertitude de la mesure.

Exemple

Nous souhaitons mesurer une conductance *G*. Pour cela une mesure conductimétrique (**opération de mesure**) est réalisée à l'aide d'un **appareil de mesure** appelé conductimètre. La valeur numérique obtenue est $7,63 \cdot 10^{-2}$ S et on suppose que l'incertitude de la mesure est évaluée à $0,02 \cdot 10^{-2}$ S. Le résultat de la mesure de conductance doit être donné sous la forme suivante :

$$G = (7,63 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ S}$$

Une autre manière de présenter le résultat consiste à dire que la valeur de la conductance appartient vraisemblablement à l'intervalle :

$$[7,61 \cdot 10^{-2} \text{ S} ; 7,65 \cdot 10^{-2} \text{ S}]$$

Pour être capable de donner le résultat d'une opération de mesure, il faut donc savoir déterminer :

- la valeur numérique de la mesure a ;
- l'incertitude de la mesure ΔA .

La procédure à suivre pour déterminer ces deux grandeurs diffère selon que l'on a accès à **une série de mesures** ou à **une mesure unique**.

Cas d'une série de mesures – Traitement statistique

Considérons que **n mesures indépendantes** d'une même grandeur physique ou chimique **A** ont été effectuées (dans les mêmes conditions expérimentales, assurant la **reproductibilité** de l'opération de mesure). Appelons a_i les valeurs numériques obtenues avec i variant de 1 à n .

- La **valeur numérique de la mesure** a est alors égale à la **moyenne arithmétique** de l'ensemble des valeurs obtenues :

$$a = \bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

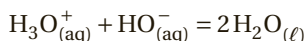
L'évaluation de l'incertitude par une méthode statistique est dite de type A.

- L'**incertitude de la mesure** ΔA est le rapport de l'**écart-type expérimental** s_{exp} par $\sqrt{n}$:

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta A = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{n}}$$

Exemple

On effectue le titrage (fiche 6) d'un volume $V_0 = 10$ mL (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de classe A ayant une incertitude de 0,02 mL) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue c_0 par une soude de concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est versée avec une burette de 25 mL de classe B ayant une incertitude de 0,06 mL, graduée tous les 0,1 mL. La réaction de titrage :



Le volume équivalent (V_{eq}) est estimé en observant le changement de couleur de la solution en présence de bleu de bromothymol.

Sept élèves ont trouvé les valeurs suivantes pour c_0 par application de la relation à l'équivalence :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

Élève n°	1	2	3	4	5	6	7
$c_0 \times 10^{-2} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3,42	3,40	3,48	3,38	3,50	3,34	3,52

On obtient donc (en gardant volontairement beaucoup de décimales) :

$$\bar{c}_0 = 3,43429 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta c_0 = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{7}} = 0,02534 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Gestion des chiffres significatifs

• L'incertitude de la mesure doit être donnée avec **un seul chiffre significatif** (parfois deux). Dans notre exemple : $\Delta c_0 = 0,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Pour la valeur numérique de la mesure, le dernier chiffre significatif est celui correspondant **à la même décimale que l'incertitude**. Dans l'exemple : $\overline{c_0} = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (trois chiffres significatifs).

Lors du calcul de a , il est donc nécessaire de conserver un nombre de décimales suffisant. La valeur de ΔA fixe ensuite le nombre de chiffres significatifs de a .

Tous les chiffres autres que zéro sont significatifs; le zéro est significatif s'il n'est pas placé en début de nombre. Ainsi : 7,3 possède deux chiffres significatifs, 7,30 en a trois et 0,73 en a deux.

Présentation du résultat

Le résultat de la mesure de concentration peut finalement être présenté sous la forme :

$$c_0 = (3,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Incertitude sur une seule mesure

Bien souvent, une seule mesure est réalisée lors d'une expérience. Dans ce cas, la valeur numérique de la mesure est le résultat obtenu par l'unique mesure et la détermination de l'incertitude de la mesure s'appuie sur :

- la connaissance de l'**incertitude du matériel utilisé** (pHmètre, burette, *etc.*);
- l'évaluation des **limites d'observation de l'expérimentateur** (difficultés à différencier deux couleurs proches, d'estimer un volume entre deux graduations, *etc.*);
- la **critique du mode opératoire utilisé** (dosage par excès ou par défaut, biais expérimental, *etc.*).

L'évaluation de l'incertitude à partir d'une seule mesure est dite de type B.

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'opérations de mesure souvent réalisées en chimie. Il précise la source ainsi qu'une estimation de l'incertitude de mesure associée.

Opération de mesure	Incertitude
Prélèvement ou délivrance d'un liquide	Précision de la verrerie employée (< 0,2 % du volume maximal pour la verrerie de classe A; < 0,5 % du volume maximal pour la verrerie de classe B); lecture de graduations (moitié de la plus petite graduation); volume d'une goutte délivrée (0,05 mL = 50 μ L) (fiche 4)
Pesée d'un solide	Dépend de la précision de la balance (de 0,01 mg à 1 g selon le modèle; fiche 5)
Estimation d'un volume équivalent	Dépend de la pertinence de la technique utilisée (choix de l'indicateur coloré lors d'un titrage colorimétrique, caractère plus ou moins marqué d'un saut de pH ou de potentiel, <i>etc.</i> ; fiche 6)

Opération de mesure	Incertitude
Mesure d'une grandeur physico-chimique (absorbance, pH, potentiel, pouvoir rotatoire...)	Dépend de l'appareil de mesure (se référer à la notice du fabricant)

Exemple

Dans l'exemple du titrage colorimétrique présenté ci-dessus, la mesure du volume de solution d'acide chlorhydrique à doser est réalisée à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL de classe A et d'incertitude 0,02 mL. En supposant que la pipette est utilisée correctement (fiche 4), le résultat de la mesure du volume V_0 est :

$$V_0 = (10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$$

Propagation des incertitudes

Dans de très nombreux cas, la grandeur à mesurer **A** s'exprime comme une fonction f de **plusieurs grandeurs B, C, D...** mesurables et dont les valeurs numériques $b, c, d...$ et les incertitudes $\Delta B, \Delta C, \Delta D...$ sont connues. On dit alors que les incertitudes sur $b, c, d...$ **se « propagent »** sur a .

Cette « propagation » dépend de la forme mathématique de la relation $A = f(B, C, D...)$.

Les valeurs numériques et les incertitudes sur b, c, d peuvent avoir été déterminées sur une seule mesure ou par une approche statistique sur un ensemble de mesures indépendantes.

Cas d'une somme ou d'une différence

Supposons que :

$$A = B + C - D$$

l'incertitude sur a s'exprime alors :

$$\Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$$

Exemple

Dans l'exemple du titrage colorimétrique, il est nécessaire de déterminer l'incertitude sur la valeur du volume équivalent V_{eq} mesuré par la burette graduée. Ce volume est égal à la différence entre le volume de solution initialement présent dans la burette (quand le ménisque est sur la graduation 0 mL ; fiche 4) noté V_{initial} et le volume restant dans la burette à l'équivalence noté V_{restant} :

$$V_{\text{eq}} = V_{\text{initial}} - V_{\text{restant}}$$

L'incertitude sur la valeur de V_{eq} vaut donc :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{initial}})^2 + (\Delta V_{\text{restant}})^2}$$

• L'incertitude sur V_{initial} provient de l'**incertitude de lecture de la graduation** correspondant au zéro de la burette. Elle est estimée à **une demi-graduation** et vaut ici $\Delta V_{\text{initial}} = \Delta V_{\text{lecture}} = 0,05 \text{ mL}$.

- L'incertitude sur V_{restant} provient :
 - de l'**incertitude de lecture de la graduation correspondant au volume équivalent**, estimée aussi à une demi-graduation : $\Delta V_{\text{lecture}} = 0,05 \text{ mL}$;
 - de l'**incertitude instrumentale sur le volume de la burette** : $\Delta V_{\text{burette}} = 0,06 \text{ mL}$;
 - du **volume minimal d'une goutte délivrée** : $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$;
 - de la **méthode employée**. Ici on considère que le changement de couleur de la solution dû à la présence d'indicateur coloré peut être repéré à la goutte près par l'expérimentateur : l'erreur de titrage est nulle : $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

Si la méthode de détermination de point de fin de titrage est mal adaptée, l'erreur de titrage peut être non négligeable et doit être ajoutée aux incertitudes précédentes.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,05 + 0,06 + 0,05 + 0)^2} = 0,17 \text{ mL}$$

Cette valeur est **majorée** à 0,2 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

Cas d'un produit ou d'un quotient

Supposons que :

$$A = \frac{B \cdot C}{D}$$

l'incertitude sur a s'exprime alors :

$$\Delta A = a \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2}$$

Exemple

Sur l'exemple du titrage colorimétrique décrit page 20, la relation à l'équivalence donne :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

d'où l'incertitude sur c_0 :

$$\Delta c_0 = c_0 \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

Un élève a trouvé $V_{\text{eq}} = 17,1 \text{ mL}$ soit $c_0 = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 et ΔV_{eq} ont été déterminés précédemment : $\Delta V_0 = 0,02 \text{ mL}$ et $\Delta V_{\text{eq}} = 0,2 \text{ mL}$.

D'où :

$$\Delta c_0 = 3,42 \cdot 10^{-2} \sqrt{\left(\frac{0}{2,0 \cdot 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{17,1}\right)^2} = 0,041 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est majorée à $0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

D'où le résultat de la mesure de la concentration en acide chlorhydrique :

$$c_0 = (3,42 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...

Quelle formule générale pour estimer l'incertitude ?

Supposons que la grandeur **A** est une fonction des grandeurs X_i ($i \in \{1, \dots, n\}$) :

$$A = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

De manière générale, l'incertitude sur a (ΔA) peut s'exprimer en fonction des incertitudes sur les valeurs x_i (ΔX_i) selon la formule :

$$\Delta A = a \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}^2 (\Delta X_i)^2}$$

Et la méthode de la différentielle logarithmique ?

La méthode de la différentielle logarithmique consiste à déterminer l'incertitude sur une valeur a en prenant le logarithme de la valeur absolue des deux membres de l'équation donnant **A**, puis de différentier l'expression obtenue. Par exemple si c_0 s'exprime comme :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{éq}}}{V_0}$$

le passage au logarithme népérien donne :

$$\ln c_0 = \ln c + \ln V_{\text{éq}} - \ln V_0$$

puis en différentiant :

$$\frac{dc_0}{c_0} = \frac{dc}{c} + \frac{dV_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} - \frac{dV_0}{V_0}$$

Enfin, on remplace les éléments différentiels par les incertitudes sur les grandeurs associées et on transforme tous les signes négatifs en signes positifs de sorte à majorer l'incertitude sur c_0 . On obtient :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} + \frac{\Delta V_0}{V_0}$$

Cette méthode, encore souvent utilisée, présente l'inconvénient de majorer excessivement l'incertitude de mesure.

Qu'est-ce que l'incertitude élargie ?

Dans le cas d'un traitement statistique effectué sur un petit nombre de mesures, il convient de multiplier l'incertitude par un coefficient d'élargissement dit de Student (noté t). En tenant compte de ce terme correctif, l'incertitude sur a devient alors :

$$\Delta A = t \frac{1}{\sqrt{n}} s_{\text{exp}}$$

où n est le nombre de mesures indépendantes et s_{exp} l'écart-type expérimental.

Le coefficient t dépend du nombre de mesures effectuées et du niveau de confiance souhaité :

Nombre de mesures n	5	7	10	20
t (pour un niveau de confiance 95 %)	2,02	1,90	1,81	1,73

Ainsi, sur l'exemple du titrage colorimétrique, 7 mesures ont été effectuées soit un facteur de Student de 1,90. L'incertitude sur c_0 s'écrit donc :

$$\Delta c_0 = 1,90 \times \frac{1}{\sqrt{7}} s_{\text{exp}} = 0,048 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

majorée à $0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

Le résultat de la mesure s'exprime alors en précisant le niveau de confiance :

$$c_0 = (3,43 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ niveau de confiance de 95 \%}$$

Quelle est la différence entre reproductibilité et répétabilité ?

La reproductibilité est l'écart de l'accord entre les résultats d'une mesure d'une même grandeur physique dans le cas où chaque mesure est effectuée par un expérimentateur différent et dans des conditions diverses. La répétabilité concerne la même mesure effectuée avec la même procédure, le même appareillage, par le même expérimentateur et dans un laps de temps court vis-à-vis de la durée de la mesure.

Un niveau de confiance de x % signifie qu'il y a x % de chance de trouver la valeur vraie dans l'intervalle défini par l'incertitude autour de la valeur moyenne.

Fiche n°4

Verrerie

En chimie, divers instruments de verrerie peuvent contenir des liquides (solvants, solutions, *etc.*). Ils peuvent être utilisés pour les stocker (**verrerie de stockage**) ou pour mesurer leur volume (**verrerie de prélèvement et de mesure**). Une bonne connaissance de la verrerie (nom, incertitude, protocole d'utilisation) est indispensable pour l'utiliser à bon escient.

Description de la verrerie

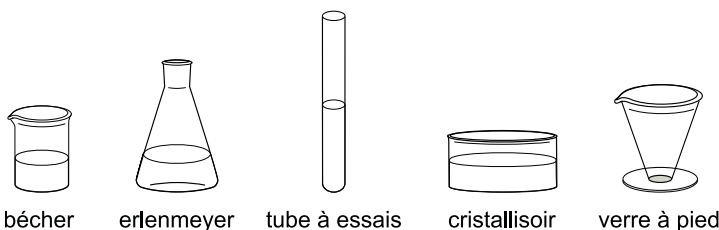
Verrerie de stockage

La verrerie de stockage sert à conserver un liquide pendant la durée d'une manipulation. En fonction de la nature et de la quantité de liquide à stocker, plusieurs ustensiles sont disponibles :

- **Le bécher** : il est généralement utilisé pour stocker momentanément des solutions, en particulier les solutions aqueuses. Lors d'un pipetage, il contient le liquide à prélever. Lors d'un titrage, on peut y placer la solution à titrer.
- **L'erlenmeyer** : il a approximativement le même rôle que le bécher mais son col étroit empêche les projections de liquide, ce qui est intéressant lors d'agitations vigoureuses, de gouttes à gouttes ou de mélanges fortement exothermiques. Sa forme conique est plus adaptée au stockage des liquides organiques volatils. Cependant, il est difficile de lui adjoindre des électrodes ou un thermomètre.
- **Le tube à essais** : il est utilisé pour réaliser des tests caractéristiques (parfois en le chauffant à la flamme) ou pour servir de tube témoin.
- **Le cristalliseur** : il peut contenir une grande quantité de liquide comme un mélange réfrigérant, un bain d'eau ou d'huile de silicone pour un chauffage...
- **Le verre à pied** : il peut servir de récipient « poubelle ». Il est aussi utilisé pour entreposer momentanément les ustensiles qui peuvent rouler sur la paillasse : les pipettes, les électrodes...

Quand une grande quantité de liquide est mise sous agitation magnétique, il est souvent prudent d'accrocher à une potence le bécher ou l'erlenmeyer à l'aide d'une pince.

Pour agiter le contenu d'un tube à essais, il convient d'utiliser un bouchon et pas son doigt!



Un col est dit **rodé** s'il peut être raccordé hermétiquement à une autre pièce de verrerie comme un bouchon, un réfrigérant... Pour assurer l'étanchéité du montage, les rodages doivent être graissés.

- **Le ballon** : il possède entre 1 et 3 cols, parfois rodés, et est majoritairement utilisé comme réacteur en chimie organique. Il doit être posé sur un valet ou maintenu au niveau d'un des cols par une pince 2 doigts (pince plate).



ballon monocol



ballon bicol



ballon tricol

Verrerie de prélèvement et de mesure

Elle est utilisée pour mesurer un volume de liquide grossièrement ou précisément en fonction de l'usage que l'on souhaite faire de ce liquide.

Mesure grossière :

Parfois, il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision sur un volume de liquide comme dans le cas :

- d'un solvant en chimie organique ;
- d'eau à ajouter lors d'un titrage ;
- d'un réactif en excès...

La mesure grossière d'un volume est réalisée grâce à une **éprouvette graduée**. L'incertitude sur le volume est de l'ordre d'une demi-graduation, c'est-à-dire entre 0,1 et 1 mL (selon le volume total de l'éprouvette).

Cependant, il ne faut pas utiliser les graduations **extrêmement peu précises** d'un bécher ou d'un erlenmeyer pour mesurer un volume, même grossièrement.

Mesure précise :

Un volume de liquide doit être mesuré avec précision dans les cas suivants :

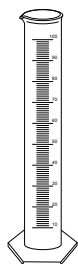
- volume d'un réactif limitant en chimie organique ;
- volume d'une solution à titrer ou d'un réactif titrant ;
- préparation d'une solution de concentration précise...

Deux types de verrerie de précision sont à distinguer :

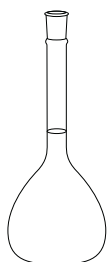
- La verrerie qui **contient un volume précis** : elle porte la mention **In** pour « Intérieur ». En laboratoire de T.P. seule la **fiolle jaugée** appartient à cette catégorie. Il n'est pas correct d'utiliser une fiolle jaugée pour délivrer précisément un volume. En effet, si on transvase son contenu dans un bécher : tout le liquide ne tombe pas dedans.

- La verrerie qui **délivre un volume précis** : elle porte la mention **Ex** pour « Expurger ». En laboratoire de T.P., appartiennent à cette catégorie :

- les **pipettes jaugées** (avec un trait ou deux traits de jauge) : ce sont les instruments les plus précis.
- les **pipettes graduées** : elles sont moins précises que les pipettes jaugées. Elles peuvent être utilisées lorsque la précision du volume prélevé



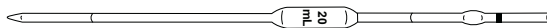
éprouvette graduée



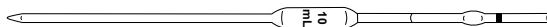
fiolle jaugée

Pour éviter qu'elles ne roulent et cassent, les pipettes peuvent être placées dans un verre à pied ou sur un support porte-pipette quand elles ne sont pas utilisées.

est moins critique, mais également si aucune pipette jaugée n'est adaptée pour prélever le volume requis (par exemple, il n'existe pas de pipette jaugée permettant de prélever 2,3 mL ou 7 mL).



pipette jaugée à 2 traits

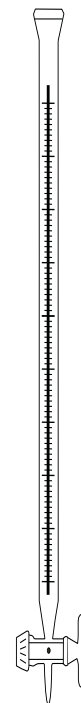


pipette jaugée à 1 trait



pipette graduée

- les **burettes graduées** : elles sont utilisées pour délivrer précisément des volumes variables en particulier lors de titrages volumétriques.

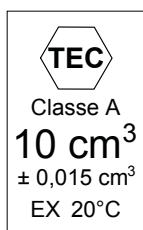


burette graduée

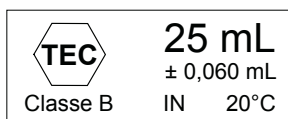
Incertitude sur le volume :

Généralement, l'ustensile de verrerie indique le volume qu'il contient ou délivre, ainsi que l'incertitude sur cette valeur. Ces indications sont valides **à condition que l'instrument soit utilisé correctement** (voir « Les bons gestes »).

De plus, une indication de **classe de verrerie** est inscrite. La **classe A** correspond à une incertitude relative inférieure à 0,2 % sur le volume total indiqué, alors que la **classe B** correspond à une incertitude relative inférieure à 0,5 %. Si rien n'est indiqué sur l'instrument de verrerie, il convient de se reporter à la notice d'utilisation ou à l'emballage.



pipette jaugée



fiole jaugée

- L'indication de gauche ci-dessus lue sur une pipette jaugée précise que : *la pipette jaugée (de classe A et de marque TEC) remplie d'eau à 20 °C délivre 10 mL à plus ou moins 0,015 mL.*
- L'indication de droite lue sur une fiole jaugée signifie que : *la fiole jaugée (de classe B et de marque TEC) remplie d'eau et ajustée au trait de jauge à 20 °C contient 25 mL à plus ou moins 0,060 mL.*

Les bons gestes

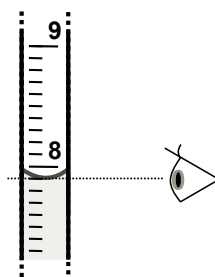
Lecture et ajustement d'un volume

Le **bas du ménisque** (dû au mouillage du liquide sur le verre) sert de **référence visuelle**.

Pour des solutions très colorées le bas du ménisque est parfois difficile à voir. Le haut du ménisque peut alors être utilisé, à la condition de conserver cette référence visuelle pour tous les ajustements effectués avec le même instrument.

Cette référence doit être utilisée pour ajuster le volume d'une fiole jaugée ou d'une pipette jaugée et pour lire le volume d'une pipette graduée ou d'une burette. Les consignes suivantes doivent être suivies précisément :

- l'élément de verrerie doit être **rigoureusement vertical** ;
- l'observation du ménisque doit se faire **dans un plan horizontal** afin d'éviter les erreurs de parallaxe.



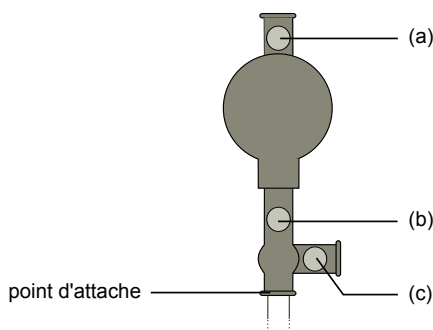
Ajustement d'un ménisque sur une burette ou une pipette graduée. Dans cette illustration, l'expérimentateur relève un volume de 7,9 mL en utilisant le bas du ménisque comme référence visuelle.

Les lectures au bas du ménisque et au rétrécissement de la bande bleue ne sont pas exactement équivalentes. Il convient donc de n'utiliser qu'une seule référence visuelle lors d'une même expérience.

Dans le cas des **burettes graduées**, la lecture du volume peut se faire plus précisément à l'aide d'une bande verticale généralement bleue sur fond blanc incrustée dans la burette. Un **rétrécissement de la bande bleue** est observé au niveau du ménisque et permet de lire le volume.

Utiliser une pipette jaugée ou une pipette graduée

L'utilisation d'une pipette graduée ou jaugée nécessite d'aspirer le liquide dans le tube de verre. Une **propipette** permet de réaliser cette opération en toute sécurité.



En aucun cas, il ne faut pipeter à la bouche !

Des pipettes Pasteur jetables (en plastique ou en verre) permettent d'ajouter quelques millilitres de solution. Elles sont utilisées avec une poire à pipeter.

Schéma d'une propipette. Le point (a) permet de laisser sortir l'air de la poire lorsqu'on la comprime. Le point (b) entraîne la montée du liquide dans la pipette. Le point (c) permet l'expulsion du liquide de la pipette.

Pour effectuer un prélèvement grâce à une pipette et une propipette, il est nécessaire de suivre les étapes suivantes :

1. Vider l'air de la partie sphérique de la propipette en appuyant simultanément sur le corps et sur le point (a).

2. Fixer la propipette sur la pipette.

Sécurité : le bout de la pipette peut se casser en l'enfonçant dans la propipette. Pour minimiser ce risque, il faut tenir les deux instruments **au plus près du point d'attache**.

3. Plonger la pointe de la pipette dans un bécher contenant la solution à prélever. Une main tient l'ensemble pipette + propipette en **position verticale**, l'autre tient le bécher incliné à 45°. Il est possible de maintenir la pipette dans le bec du bécher pour augmenter la stabilité.

4. Aspirer **lentement** le liquide en appuyant sur le point (b) de la propipette. Dépasser le trait de jauge ou la graduation voulue d'environ 1 cm.

5. Appuyer sur le point (c) pour expulser le liquide de la pipette et ajuster le ménisque au trait de jauge en plaçant la pointe de la pipette **au contact du verre** du bécher et **au-dessus de la surface libre du liquide**.

6. Introduire lentement le prélèvement dans le récipient voulu en appuyant sur le point (c). La pipette doit être en position verticale et sa pointe doit être **en contact avec la paroi du récipient** afin d'assurer un écoulement continu et régulier. Le volume souhaité a été délivré quand le bas du ménisque coïncide avec le trait de jauge ou la graduation voulue. Le liquide restant est versé dans un bécher poubelle.

7. Enlever la propipette et reposer la pipette sur son support.

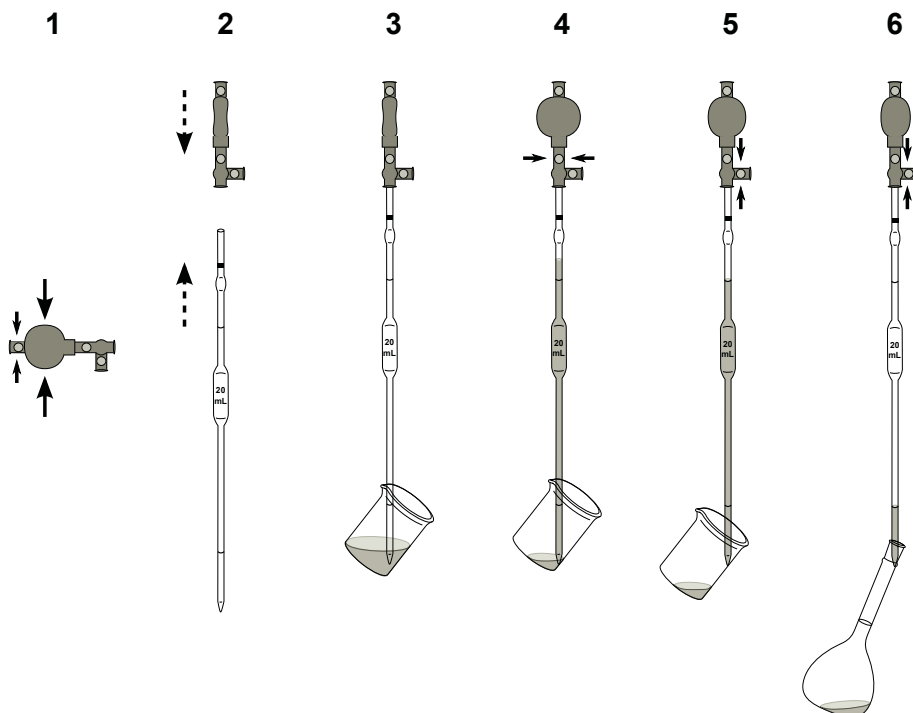
La figure ci-dessous schématise les étapes décrites.

Il faut veiller à ne pas trop enfoncer la pipette sous peine de détériorer la propipette.

On ne prélève jamais directement dans une bouteille pour éviter de souiller l'ensemble de la solution.

Le liquide ne doit en aucun cas atteindre la propipette au risque de la détériorer.

Dans le cas des pipettes jaugées à un seul trait de jauge, le volume souhaité est délivré quand tout le liquide a été versé.



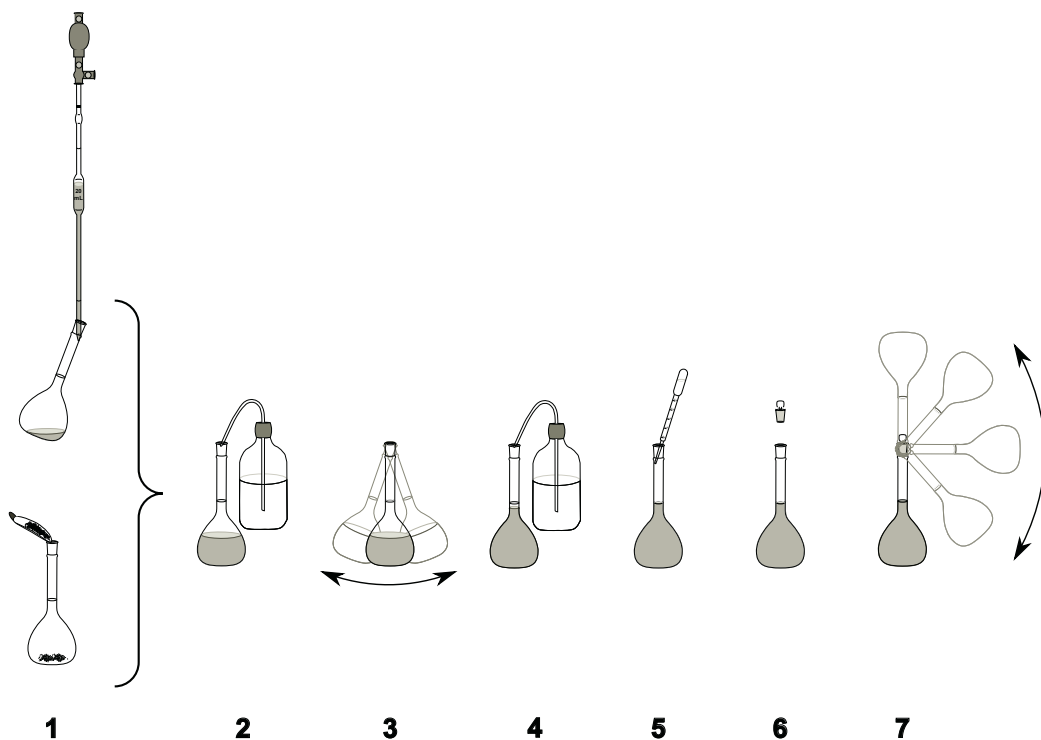
Utiliser une fiole jaugée

Penser à laver la soucoupe ou le sabot de pesée avec le solvant s'il reste des traces de solide dessus.

Pour aider à la dissolution d'un solide, il est possible de placer la fiole dans une cuve à ultra-sons. Par contre, il ne faut pas chauffer le liquide car sa dilatation fausse la lecture du volume.

1. Introduire dans la fiole jaugée un volume précis prélevé grâce à une pipette jaugée ou une masse précise pesée dans une soucoupe ou un sabot de pesée avec une balance de précision. Prendre soin de ne pas mettre de liquide ou de solide sur le col de la fiole.
2. Remplir la fiole à environ 2/3 de son volume avec le solvant.
3. Agiter latéralement pour homogénéiser la solution.
4. Continuer le remplissage en agitant de temps en temps pour que la solution soit la plus homogène possible.
5. Ajuster au trait de jauge avec une pipette Pasteur pour plus de précision.
6. Boucher la fiole avec un bouchon.
7. Terminer l'homogénéisation en la retournant plusieurs fois.

La figure ci-dessous schématise les étapes décrites.



ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Dilution d'une solution

On souhaite diluer au 20^{ème} une solution commerciale d'hydroxyde de sodium de concentration 0,10 mol · L⁻¹.

Volume à prélever

La solution commerciale de concentration 0,10 mol · L⁻¹ est appelée **solution mère** et sa concentration est notée $c_{\text{mère}}$.

On se propose de préparer 200 mL de solution diluée appelée **solution fille**. Son volume est noté V_{fille} et sa concentration, notée c_{fille} , vaut 0,10/20 = 5,00 · 10⁻³ mol · L⁻¹. Pour cela, il faut prélever un volume $V_{\text{prélevé}}$ de solution mère :

$$c_{\text{mère}} V_{\text{prélevé}} = c_{\text{fille}} V_{\text{fille}} \implies V_{\text{prélevé}} = V_{\text{fille}} \frac{c_{\text{fille}}}{c_{\text{mère}}}$$

D'où

$$V_{\text{prélevé}} = 200 \times \frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 10 \text{ mL}$$

Verrerie et instruments choisis

- une fiole jaugée de classe A de 200 mL d'incertitude 0,3 mL ;
- une pipette jaugée de classe A de 10 mL d'incertitude 0,02 mL ;
- un bécher de 50 mL ;
- un verre à pied ou un bécher « poubelle » ;
- un verre à pied dans lequel est placée la pipette ;
- une propipette ;
- une pissette d'eau distillée ;
- une pipette Pasteur pour ajuster au trait de jauge.

Si plusieurs pipettes sont utilisées lors d'une manipulation, il est judicieux de prévoir un verre à pied pour les pipettes propres et un autre pour les pipettes sales.

Protocole suivi

1. Placer environ 20 mL de la solution mère dans le bécher de 50 mL.
2. Rincer la pipette jaugée de 10 mL avec la solution mère puis la vider dans le bécher poubelle.
3. Prélever 10 mL de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée.
4. Les placer dans la fiole jaugée de 200 mL et compléter au trait de jauge.

Évaluation de l'incertitude sur c_{fille} (fiche 3)

La conservation de la matière donne :

$$c_{\text{fille}} = c_{\text{mère}} \frac{V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{fille}}}$$

L'incertitude relative sur la concentration de la solution fille s'écrit (voir fiche 3) :

$$\frac{\Delta c_{\text{fille}}}{c_{\text{fille}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{\text{mère}}}{c_{\text{mère}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{prélevé}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{fille}}}{V_{\text{fille}}}\right)^2}$$

En supposant que l'incertitude absolue sur la concentration de la solution mère est négligeable (solution commerciale), on a numériquement :

$$\Delta c_{\text{fille}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \sqrt{\left(\frac{0}{0,10}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2} = 0,013 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

majorée à $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration de la solution fille obtenue est donc :

$$(5,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...

Doit-on rincer un instrument de verrerie avant de l'utiliser ?

Les instruments qui permettent de prélever ou de délivrer un volume précis (pipettes, burettes) doivent être rincés avec la solution considérée pour minimiser l'incertitude sur la concentration de cette dernière. *A contrario*, une fiole jaugée ne doit pas être rincée avec la solution mère pour ne pas faire d'erreur sur la quantité de matière de soluté contenu dans la fiole. On peut éventuellement la rincer avec le solvant.

Que signifie le temps inscrit sur certains instruments de verrerie ?

Sur la verrerie délivrant un volume précis de solution (Ex) est noté un temps, en général 15 ou 30 secondes. Il correspond au **temps de drainage** qu'il faut attendre avec la pipette en position verticale, pour que le film de liquide qui se forme par **mouillage** sur les parois de verre s'écoule complètement.

Que faire s'il reste du liquide dans la pipette ?

Rien ! Les instruments de verrerie (pipettes, burettes) sont conçus pour délivrer un volume exact qui prend en compte le fait que certaines gouttes restent dans la pipette. Il ne faut donc **en aucun cas** chercher à les faire sortir en agitant la pipette ou en soufflant dedans.

Peut-on utiliser des solvants organiques avec la verrerie de précision ?

La verrerie de précision est conçue pour mesurer les volumes indiqués dans le cas de solutions aqueuses. La précision n'est pas assurée avec des solvants ne possédant pas les mêmes propriétés physiques et en particulier pas la même viscosité.

Comment choisir un barreau aimanté ?

Différents types de barreaux aimantés existent. Certains sont cylindriques à section circulaire (d'où le terme de barreau), d'autres sont cylindriques à section triangulaire, et d'autres enfin ont une forme d'olive. Les premiers types sont utilisés pour agiter des solutions contenues dans les récipients à fond plat alors que le dernier permet d'agiter efficacement dans un ballon. Il est souvent souhaitable de vérifier que le barreau aimanté est adapté à la verrerie avant de la remplir.

Peut-on sécher la verrerie de précision dans une étuve ?

La verrerie de précision ne doit **en aucun cas** être chauffée à haute température car la dilatation du verre peut diminuer irréversiblement la précision de l'instrument.

Fiche n°5

Pesée

Mesurer la **masse** d'une espèce chimique est une opération courante (appelée pesée) aussi bien en chimie organique qu'en chimie analytique. Pour cela, on utilise au laboratoire une **balance électronique**.

UN PEU D'HISTOIRE

La balance (du latin bis deux fois et lanx plateau) existe depuis l'Antiquité. Elle a subi des modifications qui l'ont rendu de plus en plus précise. Aujourd'hui, les balances traditionnelles à deux plateaux et leurs boîtes de masses marquées sont pratiquement abandonnées au profit des balances électroniques.

Principe de la technique

Les balances électroniques fonctionnent généralement grâce à un dispositif de mesure de force : la force de rappel exercée par le plateau est proportionnelle à la masse de l'objet déposé sur celui-ci. Il existe deux types principaux de balances électroniques.

Les balances de pesée grossière : elles sont utilisées pour peser des objets dont la masse n'a pas à être connue très précisément :

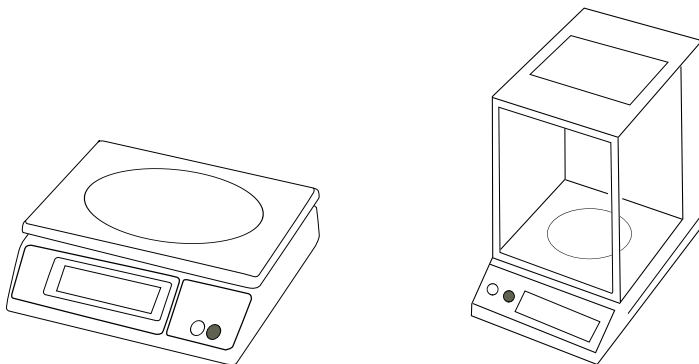
- réactif en large excès ;
- silice pour réaliser une chromatographie sur colonne...

Leur précision est de l'ordre de 0,01 à 1 g.

Les balances de précision : elles possèdent une sensibilité importante et permettent donc de peser des objets dont la masse doit être connue le plus précisément possible :

- réactifs en défaut pour une synthèse organique ;
- composés utilisés pour préparer une solution à titrer...

Leur précision est généralement de l'ordre de 0,1 mg et les plus performantes peuvent atteindre 1 μ g.



À gauche : balance de pesée grossière. À droite : balance de précision.

Précautions de manipulation

Une balance de précision doit toujours être utilisée avec **beaucoup de soin** :

- Ne jamais la déplacer.
- Ne pas dépasser la charge maximale indiquée sur l'appareil.
- Vérifier que la balance est propre avant chaque utilisation et la nettoyer après. En effet, les traces résiduelles de produit peuvent être toxiques ou éventuellement réagir avec les substances que l'on souhaite peser.

Les balances sont calibrées grâce à des masses marquées, et doivent donc être révisées chaque année pour éviter toute dérive de mesure.

Erreurs de mesure

Une balance ne doit pas être placée à côté d'une fenêtre ouverte ou dans un courant d'air.

Les sources d'erreurs lors d'une pesée sont multiples :

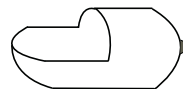
- Courants d'air produits par l'utilisateur en mouvement devant la balance qui peuvent perturber la mesure. Les balances de précision possèdent généralement un **compartiment qui doit être fermé** lors de la pesée pour minimiser cet effet.
- Substance à peser ayant un caractère **hygroscopique**. Elle absorbe de la vapeur d'eau atmosphérique et sa masse augmente au cours de la pesée.
- Parois du récipient de pesée chargées par électrisation. Des molécules d'eau de l'air ambiant viennent s'y déposer, augmentant ainsi la valeur de la masse pesée. Pour pallier ce problème, on peut « décharger » le récipient en le touchant avec une main non gantée.

Mise en œuvre pratique

L'opération de pesée doit être menée comme suit :

1. Vérifier l'**horizontalité du plateau** de la balance grâce à la **bulle de niveau** (généralement située dans un coin de la balance). Si la bulle n'est pas centrée, il faut modifier la hauteur des pieds de la balance jusqu'à obtenir un positionnement satisfaisant de la bulle.
2. S'assurer que le plateau de la balance est propre et le nettoyer éventuellement avec un **pinceau** pour éliminer toute trace de poussière ou de produit résiduel. Si des traces de réactifs liquides sont visibles sur le plateau, on peut utiliser un papier imprégné d'acétone pour les essuyer.
3. Placer une **soucoupe de pesée** ou un **sabot de pesée** au centre du plateau et fermer le compartiment si la balance en est équipée.
4. Tarer la balance.
5. Placer le produit dans le sabot de pesée ou dans la soucoupe de pesée à l'aide d'une spatule de taille adaptée, fermer le compartiment, lire la valeur indiquée par la balance et la noter.
6. Retirer le récipient de pesée puis nettoyer la balance. Fermer le compartiment s'il existe.

Il est aussi possible d'utiliser un verre de montre.



Deux ustensiles utilisés pour peser des solides. À gauche : la soucoupe de pesée. À droite : le sabot de pesée.

Transfert quantitatif de matière

Lorsque l'on pèse un composé dont la quantité de matière doit être connue avec précision, on doit veiller à **ne pas perdre de matière** lors du transfert vers un autre contenant (fiolle jaugée, ballon pour la synthèse). Pour cela, il faut donc rincer le sabot de pesée avec le **solvant** pour entraîner toute trace de

composé accroché aux parois. Toute la matière est ainsi transférée : le transfert est dit quantitatif.

Par gain de temps et pour éviter d'avoir à rincer une soucoupe ou un sabot, on peut directement peser une substance à l'intérieur de l'ustensile de verrerie dans lequel elle doit être finalement utilisée : ballon à col large, erlenmeyer... Cependant, il est maladroit de peser directement dans une fiole ou dans un ballon à col étroit car si la masse de produit introduit dépasse la masse voulue, il est difficile d'enlever l'excédent.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Peut-on peser des liquides ?

Dans certains cas, il est préférable de peser un liquide plutôt que de mesurer son volume : par exemple lorsqu'on ne dispose pas d'une verrerie délivrant avec précision le volume souhaité. De plus, le volume du liquide variant avec la température, la mesure de la masse est plus précise. Pour mesurer des petites masses de liquide, on utilise une pipette Pasteur en ajoutant le liquide goutte à goutte. Cette opération peut cependant s'avérer difficile à mener précisément car il est délicat de retirer une partie du liquide si celui-ci est malencontreusement introduit en excès.

Que signifie « peser précisément environ 1 g de produit » ?

Il n'est pas nécessaire de mesurer exactement 1 g de réactif limitant : on peut introduire une masse proche de 1 g mais connue avec le plus de précision possible.

Fiche n°6

Dosages et titrages

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer sa **quantité de matière** dans l'échantillon considéré. Les **concentrations** des espèces chimiques peuvent ensuite être déduites.

Cette opération est primordiale, par exemple dans le domaine des contrôles de qualité des produits alimentaires ou pour les analyses de sang.

UN PEU D'HISTOIRE

Wilhelm Ostwald (1853-1932), prix Nobel de chimie en 1909, écrit dans son ouvrage Les principes scientifiques de la chimie analytique : « la quantité des corps contenus dans un mélange est donnée par leur dosage ».

Principe de la technique

Différentes catégories de dosages

Il existe deux grandes catégories de dosage :

1. **les dosages par étalonnage (méthodes non destructives)** : ils s'appuient sur la mesure d'une grandeur physique de la solution (absorbance, pouvoir rotatoire, conductance, indice de réfraction...) dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce chimique à doser. Une **courbe d'étalonnage** est préalablement tracée en mesurant cette grandeur physique pour des solutions de concentrations connues.
2. **les dosages par titrage (méthodes destructives)** : ils font intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

On parle souvent plus simplement de **titrage**.

Dans cette fiche, on s'intéresse uniquement aux **titrages volumétriques** : la détermination d'un **volume** permet de remonter à la concentration inconnue du réactif titré. Des exemples de dosages par étalonnage seront développés dans les fiches 11 et 22.

Selon les réactions impliquées, on parle de titrage acido-basique, d'oxydoréduction, complexométrique ou par précipitation.

Titrages directs et indirects

Notons A le réactif dont on veut déterminer la concentration. Supposons que A est consommé par B selon la réaction (1) qui doit être **quantitative et unique** :



ν_i représente le nombre stœchiométrique associé au composé i.

1. Si la réaction (1) est **rapide** et si on peut **facilement** repérer le point où A et B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, on réalise un **titrage direct**. La réaction (1) est appelée **réaction de titrage**, A le **réactif titré** et B le **réactif titrant**.
2. Sinon, on réalise un **titrage indirect**. Il en existe deux types :
 - Un excès de B est introduit et la quantité de matière du **produit C (ou D) formé** est déterminée par une autre réaction quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage). Le produit C est alors le réactif titré par un autre réactif titrant de sorte à remonter à la quantité de A.
 - Un excès **précisément connu** de B est introduit et réagit avec A. La **quantité de B restante** est déterminée par une **autre réaction** quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage). On parle dans ce cas de **titrage en retour**.

Équivalence et fin de titrage

L'**équivalence** d'un titrage volumétrique est le **point théorique** où les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

Dans le cas d'un titrage volumétrique direct, la relation entre les quantités de matière du réactif titré A et du réactif titrant B à l'équivalence est :

$$\frac{n_{0,A}}{v_A} = \frac{n_{\text{eq},B}}{v_B}$$

avec $n_{0,A}$ la quantité de matière initiale de A à déterminer et $n_{\text{eq},B}$ la quantité de matière de B versée à l'équivalence. Cette relation revient à :

$$\frac{c_{0,A} V_0}{v_A} = \frac{c_B V_{\text{eq},B}}{v_B}$$

avec $c_{0,A}$ la concentration de A à déterminer, V_0 le volume de solution à titrer, c_B la concentration de la solution titrante et $V_{\text{eq},B}$ le volume de solution titrante versée à l'équivalence généralement appelé **volume équivalent**.

La difficulté lors des titrages volumétriques est de repérer **expérimentalement** l'équivalence avec précision. Dans la pratique, le volume de réactif titrant versé à l'équivalence est **évalué** par l'expérimentateur en observant la **modification d'une propriété physico-chimique de la solution** :

- par une **méthode colorimétrique** : un des réactifs ou produits est coloré ou bien un **indicateur coloré** ou un **indicateur de fin de réaction** est ajouté à la solution ;
- par le **suiti d'une grandeur physique** qui varie au cours du titrage et qui est **fortement modifiée à l'équivalence** : pH , potentiel, conductance, absorbance, *etc.*

Le volume mesuré expérimentalement est appelé **volume de fin de titrage**.

Si le volume de fin de titrage est supérieur au volume équivalent, le titrage est qualifié de **titrage par excès**. Dans le cas contraire, il est qualifié de **titrage par défaut**.

Un titrage est d'autant plus précis que la méthode utilisée pour mettre en évidence l'équivalence permet d'évaluer un volume de fin de titrage aussi proche que possible du volume équivalent. L'**erreur de titrage** $\Delta V_{\text{titrage}}$ est la différence entre le volume équivalent (théorique) et le volume de fin de titrage (expérimental).

Très généralement, le volume de fin de titrage est appelé, par abus de langage, **volume équivalent** et noté simplement V_{eq} .

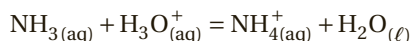
La relation permettant de déterminer la concentration inconnue s'écrit finalement :

$$c_{0,A} = c_B \frac{v_A}{v_B} \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

Exemples de titrages

Titration directe

La concentration c_{0,NH_3} d'une solution ammoniacale de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage acido-basique direct** par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$. La réaction de titrage s'écrit :



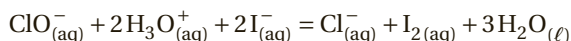
Le volume équivalent V_{eq} peut être estimé en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur coloré et la relation à l'équivalence permet de déterminer la concentration en ammoniac c_{0,NH_3} :

$$c_{0,\text{NH}_3} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

Titration indirecte

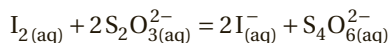
La concentration en ions hypochlorite c_{0,ClO^-} d'une solution d'eau de Javel de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage d'oxydoréduction indirecte**.

Les ions hypochlorite réagissent avec des ions iodure selon la réaction suivante :



Cette réaction est quantitative et rapide mais on ne peut pas repérer le point de fin de titrage car la solution se teinte en marron, couleur d'une solution aqueuse du diiode, dès la première goutte de solution d'ions iodure versée. On ajoute donc un **excès** d'ions iodure.

Le diiode ainsi formé ($n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = n_{0,\text{ClO}^-}$) est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, selon la réaction de titrage suivante :



Le point de fin de titrage est repéré par la disparition de la coloration bleue du diiode en présence d'empois d'amidon (indicateur de fin de réaction) et la relation à l'équivalence s'écrit :

$$\frac{n_{\text{I}_2}^{\text{formé}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versé}}}{2}$$

Il vient donc que :

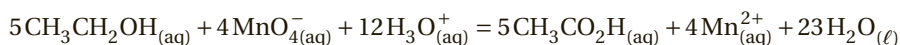
$$c_{0,\text{ClO}^-} V_0 = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{V_{\text{eq}}}{2} \implies c_{0,\text{ClO}^-} = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{V_{\text{eq}}}{2 V_0}$$

où V_{eq} est le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

Titration indirecte en retour

La concentration en éthanol $c_{0,\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ d'une solution aqueuse de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage d'oxydoréduction en retour**.

L'éthanol réagit avec une solution de permanganate de potassium de concentration $c_{\text{MnO}_4^-}$ selon la réaction suivante :

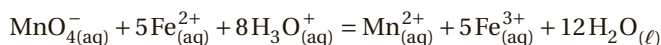


Cette réaction est quantitative mais **très lente** pour servir de réaction de titrage. On ajoute donc un **excès connu précisément** d'ions permanganate noté $V_{\text{excès}}$. La quantité en excès est donnée par la relation :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{excès}} = n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} - n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{consommé}} = n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} - \frac{4}{5} n_{0,\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$$

En fait, la coloration marron est due au complexe $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$ formé par réaction entre $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

L'excès de permanganate est ensuite titré par une solution d'ions fer (II), selon la réaction de titrage suivante :



L'équivalence est estimée par l'observation de la décoloration de la solution due à la disparition des ions MnO_4^- et la relation à l'équivalence s'écrit :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{excès}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{versé}}}{5}$$

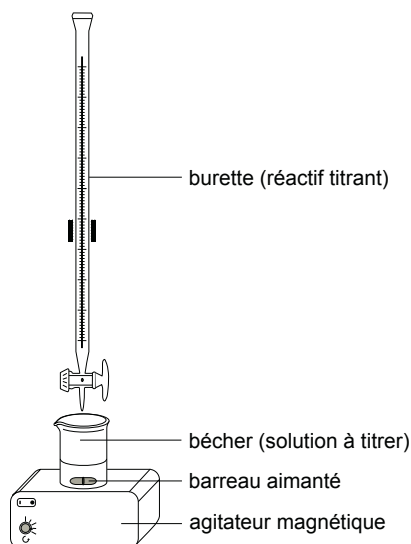
Il vient donc que :

$$c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{excès}} - \frac{4}{5} c_{0, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} V_0 = c_{\text{Fe}^{2+}} \frac{V_{\text{éq}}}{5}$$

Mise en œuvre pratique

Conditionnement de la burette

1. Mettre en place la burette graduée sur son support, robinet fermé. Placer un bécher « poubelle » sous la burette.



Dispositif expérimental d'un titrage volumétrique. ■ : Fixation ferme ou pince à burette.

La concentration de la solution titrante est connue précisément.

Si au cours du titrage le volume d'une bulle évolue, la précision du titrage sera mauvaise.

2. Verser dans la burette graduée un peu de solution titrante de concentration connue afin de la **rincer**, robinet fermé. Vider la burette dans le bécher « poubelle ».
3. La remplir avec la solution titrante, en ayant pris soin de fermer préalablement le robinet.
4. Éliminer toute bulle d'air présente dans la burette, en particulier à proximité du robinet. Pour cela, ouvrir et fermer brusquement le robinet.
5. Ajuster le volume de solution titrante au zéro de la graduation, l'excès de solution est récupéré dans le bécher « poubelle ».

Déroulement du titrage

1. Verser dans le bécher qui va servir au titrage, un **volume précis** de solution à titrer avec une **pipette jaugée préalablement rincée avec la solution**. Ajouter un barreau aimanté plat dans le bécher et placer ce dernier sous la burette. Agiter sans éclabousser les parois.
2. Selon le mode de détection du point de fin de titrage choisi, ajouter un indicateur coloré ou de fin de réaction ou mettre en place un appareil de mesure. Ne pas oublier d'observer et/ou de mesurer les propriétés de la solution dans le bécher **avant de débiter le titrage**.
3. Verser un peu de solution titrante. S'il reste une goutte au bout de la burette, appuyer doucement la paroi du bécher sur la pointe de la burette afin que la goutte délivrée soit effectivement contenue dans le bécher. Agiter pour homogénéiser.
4. Lire le volume versé. Observer et/ou mesurer les propriétés de la solution dans le bécher pour ce volume.
5. Répéter les opérations 3 et 4 **en adaptant les volumes versés** à la technique expérimentale de détection du point de fin de titrage choisi jusqu'au volume équivalent.
6. Dépasser ensuite la volume équivalent estimé de sorte à confirmer que le volume équivalent a bien été atteint.

Prévoir un bécher assez grand si le suivi du titrage se fait au moyen d'électrodes.

À la fin du titrage, la burette graduée est vidée et rincée avec de l'eau distillée.

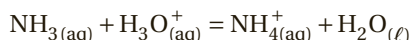
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titration d'une solution ammoniacale

Un volume $V_0 = 20$ mL de solution ammoniacale de concentration c_0 prélevée avec une pipette jaugée de classe A ayant une incertitude de 0,02 mL est titrée, en présence d'indicateur coloré, par une solution d'acide chlorhydrique commerciale de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ placée dans une burette de classe B de 25 mL ayant une incertitude de 0,05 mL et graduée tous les 0,1 mL.

Détermination de c_0

La réaction de titrage est :



L'équivalence est déterminée expérimentalement par le changement de couleur de la solution dû à l'ajout d'un indicateur coloré (fiche 7). Le rouge de méthyle est choisi (zone de virage 4,2–6,2). On trouve $V_{\text{eq}} = 20,1$ mL et donc c_0 *via* la relation à l'équivalence :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{20,1}{20} = 1,005 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Évaluation de l'incertitude sur c_0 (fiche 3)

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude relative sur c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée : $\Delta V_0 = 0,02 \text{ mL}$.
- $\Delta V_{\text{éq}}$ est estimée en prenant en compte :
 - l'erreur de lecture du zéro et du volume équivalent sur la burette $\Delta V_{\text{lecture}} = \frac{1}{2} \text{ graduation} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'incertitude de la burette $\Delta V_{\text{burette}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'impossibilité d'introduire moins d'une goutte soit $0,05 \text{ mL}$: $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'erreur de titrage qui est considérée comme nulle car le virage de l'indicateur coloré se fait à la goutte près : $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{éq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{éq}} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,2 \text{ mL}$$

On en déduit alors que :

$$\Delta c_0 = 1,005 \cdot 10^{-1} \frac{20,1}{20} \sqrt{\left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{20,1}\right)^2} = 0,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le résultat final : $c_0 = (1,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Si la méthode de détermination de point de fin de titrage est mal adaptée, l'erreur de titrage peut être non négligeable doit être ajoutée aux autres incertitudes.

POUR ALLER PLUS LOIN...**Qu'est-ce qu'un titrage gravimétrique ?**

Une pesée peut être utilisée pour effectuer des titrages appelés titrages par pesée ou titrages gravimétriques. Ceux-ci ont précédé leurs analogues volumétriques de plus de 50 ans puisqu'à cette époque la mesure de masse était beaucoup plus précise que la mesure de volume. On commence par peser le distributeur de réactif titrant rempli. Puis le réactif titrant est ajouté jusqu'au point de fin de titrage. Le distributeur est alors à nouveau pesé pour en déduire la quantité de matière de réactif titrant ajouté.

Quel volume de réactif à titrer et de réactif titrant choisir ?

Lorsqu'aucune indication particulière n'est donnée, il faut toujours maximiser les volumes à mesurer de sorte à minimiser l'incertitude relative $\Delta V/V$. Ainsi, on préfère prélever un grand volume de réactif à titrer et choisir la concentration du réactif titrant de sorte à obtenir un volume équivalent important.

Fiche n°7

Titrage colorimétrique

Un **titrage colorimétrique** est une méthode rapide de détermination de concentration d'espèces chimiques en solution. Il est fondé sur une réaction de titrage **rapide, unique** et **quantitative**.

La détection du **point de fin de titrage** est **visuelle** : l'expérimentateur apprécie un **changement de couleur de la solution**. Il estime ainsi la valeur du **volume équivalent**.

Ne pas confondre un « titrage colorimétrique » avec un « dosage colorimétrique » qui est un dosage par étalonnage effectué avec un spectrophotomètre mono longueur d'onde appelé colorimètre (fiche 11).

Principe de la technique

Un titrage colorimétrique peut être envisagé dans les cas suivants :

- **Le réactif titrant et/ou le réactif titré (de concentration inconnue) est coloré.** Par exemple, une solution aqueuse contenant des ions permanganate MnO_4^- est de couleur violette.
- **Un indicateur coloré est ajouté à la solution à titrer.** C'est une espèce chimique qui change de couleur selon le pH du milieu (indicateurs colorés acido-basiques comme l'hélianthine) ou selon le potentiel de la solution (indicateurs colorés rédox comme le bleu de méthylène).
- **Un indicateur de fin de réaction est ajouté à la solution à titrer.** C'est une espèce chimique qui interagit **spécifiquement** avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en formant une espèce colorée par complexation (le noir ériochrome T complexe les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou par précipitation (les ions chromate CrO_4^{2-} précipitent avec les ions Ag^+ sous forme du solide orange de Ag_2CrO_4).

Cette fiche étudie particulièrement les indicateurs colorés. Les indicateurs de fin de réaction étant souvent spécifiques d'une espèce chimique, leur étude exhaustive dépasse le cadre de cet ouvrage.

Indicateurs colorés

Utilisation d'un indicateur coloré

Lors d'un titrage acido-basique (respectivement d'oxydoréduction), le pH (respectivement le potentiel) du milieu évolue en fonction du volume de réactif titrant versé. Le **changement de couleur** doit se produire sur une gamme de pH (respectivement de potentiel) aussi étroite que possible et de manière **réversible**.

L'indicateur coloré doit être ajouté à la solution à titrer en **faible quantité**, afin de perturber le moins possible le titrage. Il doit cependant être présent en quantité suffisante pour colorer la solution. Ceci implique qu'au moins une des formes colorées de l'indicateur absorbe fortement dans le visible.

Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré acido-basique est un **couple acide/base** : les solutions aqueuses des formes acide et basique ont des couleurs différentes. Chaque

indicateur est caractérisé par son pK_a et par une zone de pH autour du pK_a , appelée **teinte sensible ou zone de virage**. Celle-ci correspond à une zone de pH dans laquelle l'œil perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes. L'étendue de cette zone dépend des coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique mais correspond approximativement à la zone $[pK_a-1 ; pK_a+1]$.

L'expérience montre que lors d'un titrage acido-basique, la méthode colorimétrique avec indicateur coloré n'est adaptée que si le saut de pH à l'équivalence est supérieur à 2 unités de pH .

Un indicateur coloré acido-basique est **adapté** à un titrage si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage.

Indicateur	pK_a à 25 °C	Couleurs des solutions		zone de virage
		milieu acide	milieu basique	
Hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	9,6	incolore	rose	8,0 – 9,9

Indicateur coloré rédox

Un indicateur coloré rédox est un **couple oxydant/réducteur** : les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Chaque indicateur est caractérisé par son **potentiel standard E°** .

Pour les indicateurs colorés rédox, les zones de virage ne sont pas précisées, car ce sont des plages de potentiel étroites déduites de la formule de Nernst.

Un indicateur coloré rédox est **adapté** à un titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.

Indicateur	$E^\circ_{/E.S.H.} / V$ à 25 °C et $pH = 0$	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

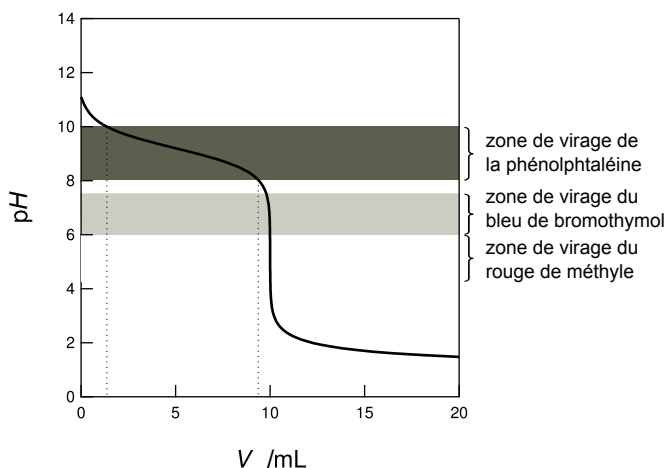
Exemple de choix d'un indicateur coloré

L'indicateur coloré doit être choisi de sorte à **estimer le plus précisément possible l'équivalence** et donc à **minimiser l'erreur de titrage**.

Considérons le titrage de 10 mL d'une solution ammoniacale de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La figure suivante montre une simulation de la variation du pH en fonction du volume de solution d'acide versée et les zones de virage de trois indicateurs colorés.

Une simulation de courbe de titrage peut être obtenue à l'aide de logiciels libres.

Le volume équivalent (V_{eq}) est égal à 10,00 mL. Soient V_{min} et V_{max} les valeurs du volume de solution titrante versée correspondant au début et à la fin de la zone de virage. L'indicateur coloré utilisé est adapté au titrage si le volume équivalent est compris dans l'intervalle $[V_{min} ; V_{max}]$.



Par exemple, si pour repérer l'équivalence de ce titrage on utilise :

- **la phénolphthaléine** : $V_{\text{éq}}$ n'est pas inclus dans l'intervalle [1,5 mL ; 9 mL] indiqué sur la figure. Cet indicateur coloré n'est donc pas adapté au titrage car le volume équivalent est sous-estimé.
- **le bleu de bromothymol** : $V_{\text{éq}}$ est inclus dans [9,75 mL ; 10,00 mL]. Cet indicateur coloré est adapté MAIS l'estimation du volume équivalent se fait avec une erreur de titrage $\Delta V_{\text{titrage}}$ de 0,25 mL, supérieure à celle liée à l'utilisation de la verrerie. Dans ce cas, l'incertitude sur la concentration est donc principalement due à la détermination trop approximative du point de fin de titrage.
- **le rouge de méthyle** : l'intervalle [V_{min} ; V_{max}] vaut [10,00 mL ; 10,05 mL] :

Le volume d'une goutte est estimé à 0,05 mL.

Si l'on n'a pas accès à la courbe de titrage théorique, le choix d'un indicateur coloré nécessite de savoir quelles sont les espèces présentes en solution à l'équivalence et de faire un rapide calcul pour estimer la valeur du pH à l'équivalence. On choisit ensuite un indicateur coloré dont la zone de virage le contient. Par exemple, à l'équivalence du titrage précédent, toutes les molécules d'ammoniac ont été consommées et seuls les ions ammonium NH_4^+ sont présents en solution. Leur concentration est :

$$[\text{NH}_4^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{10}{10 + 10} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pH de la solution vaut donc

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{c^\circ} \right) \quad \text{avec } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \left(9,2 - \log \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{1} \right) = 5,3$$

Le rouge de méthyle est donc un indicateur qui convient pour ce titrage.

Mise en œuvre pratique

Un titrage colorimétrique s'effectue comme suit :

Un erlenmeyer est souvent utilisé à la place d'un bécher pour réaliser les titrages colorimétriques. Il est alors agité à la main de façon circulaire.

1. Effectuer un premier titrage rapide. Estimer grossièrement le volume équivalent.
2. Effectuer un deuxième titrage précis. Pour cela, verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à un volume inférieur d'environ 2 mL au volume équivalent estimé lors du titrage rapide. Ensuite, ajouter goutte à goutte le réactif titrant en maintenant une agitation douce. Le changement de couleur doit se faire à la goutte près.

La fin de titrage correspond à un changement **persistant** de la coloration de la solution. Pour s'en assurer, on peut dépasser le volume équivalent mesuré de quelques gouttes.

Certaines pratiques expérimentales simples aident à repérer le point de fin de titrage et à estimer le plus précisément possible le volume équivalent :

- préparation de **tubes témoins** (un tube contenant les espèces chimiques colorées présentes avant l'équivalence, un autre avec celles présentes après l'équivalence) ;
- utilisation d'une feuille de papier blanc placée sous le bécher contenant la solution à titrer pour mieux visualiser le changement de couleur.

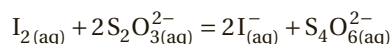
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titration du diiode par une solution de thiosulfate de sodium

Un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration inconnue c_0 est placé dans un erlenmeyer à l'aide d'une pipette jaugée de classe A de 10 mL ayant une incertitude de 0,02 mL. Une solution commerciale de thiosulfate de sodium de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placée dans une burette de classe A de 25 mL graduée tous les 0,05 mL et ayant une incertitude de 0,03 mL.

Détermination de c_0

La réaction de titrage est :



Au fur et à mesure de l'ajout de réactif titrant, le diiode (donnant une couleur marron à la solution) est réduit par les ions thiosulfate et des ions iodure incolores sont formés.

Un **titrage rapide** est d'abord effectué. Le volume équivalent est estimé grossièrement à 20 mL par décoloration complète de la solution à titrer à l'équivalence.

Ensuite, on procède à un **titrage précis**. On verse directement 18 mL de solution titrante : la solution devient jaune pâle. Pour apprécier plus précisément la décoloration, un indicateur de fin de réaction **spécifique au diiode** est ajouté : du thiodène, de l'empois d'amidon ou de l'iodex. La solution devient bleue foncée (couleur d'un composé d'insertion du diiode dans la structure hélicoïdale de l'amidon).

À l'équivalence toutes les molécules de diiode ont été consommées par le réactif titrant, la solution passe de **bleu** à **incolor**. Le changement de teinte se fait à la goutte près. Le volume équivalent est estimé à $V_{\text{eq}} = 19,6 \text{ mL}$ d'où :

L'empois d'amidon est un indicateur de fin de réaction spécifique du diiode. Il est toujours ajouté juste avant l'équivalence car il se décompose dans des solutions trop concentrées en diiode.

$$\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versé}}}{2} = n_{\text{I}_2}^{\text{initial}} \quad \text{à l'équivalence}$$

$$\Rightarrow c_0 = \frac{c V_{\text{eq}}}{2 V_0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 19,6}{2 \times 10} = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Évaluation de l'incertitude sur c_0 (fiche 3)

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude relative sur c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée : $\Delta V_0 = 0,02 \text{ mL}$.
- ΔV_{eq} est estimée en prenant en compte :
 - l'erreur de lecture du zéro et du volume équivalent sur la burette $\Delta V_{\text{lecture}} = \frac{1}{2} \text{ graduation} = 0,025 \text{ mL}$.
 - l'incertitude de la burette $\Delta V_{\text{burette}} = 0,03 \text{ mL}$.
 - l'impossibilité d'introduire moins d'une goutte soit $0,05 \text{ mL}$: $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'erreur de titrage, qui est considérée comme nulle car le virage de l'indicateur de fin de réaction se fait à la goutte près : $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(0,025)^2 + (0,025 + 0,03 + 0,05 + 0)^2} = 0,11 \text{ mL}$$

majorée à $0,2 \text{ mL}$.

On en déduit alors que :

$$\Delta c_0 = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 19,6}{2 \times 10} \sqrt{\left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{19,6}\right)^2} = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le résultat final :

$$c_0 = (9,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment choisir un indicateur de fin de réaction ?

Les indicateurs de fin de réaction sont souvent spécifiques d'un composé donné. En particulier, certaines conditions d'utilisation sont à respecter sous peine de ne pas observer un changement de couleur franc. Par exemple, le noir ériochrome T, ou NET, est un diacide noté $\text{H}_2\text{In}_{(\text{aq})}^-$ de $\text{p}K_{\text{a}} = 6,2$ et $11,6$. $\text{H}_2\text{In}_{(\text{aq})}^-$ est **rose**, $\text{HIn}_{(\text{aq})}^{2-}$ **bleu** et $\text{In}_{(\text{aq})}^{3-}$ **orangé**. Lors du titrage complexométrique des ions $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ dans l'eau, la couleur de la solution avant l'équivalence est due aux complexes calcium-NET et magnésium-NET de couleur **rose**. Après l'équivalence, elle est due au NET libre. Pour détecter un changement de couleur franc à l'équivalence, il faut se placer dans une zone de pH comprise entre 7,2 et 10,6 à l'aide d'un tampon ammoniacal : lors du titrage la solution passe du rose (cation complexé) au bleu (ligand $\text{HIn}_{(\text{aq})}^{2-}$ libre).

Qu'est-ce qu'un « essai à la goutte » ?

Lorsqu'on ne connaît pas l'ordre de grandeur de la concentration de la solution à titrer, il est recommandé de l'estimer rapidement. Pour cela, environ 1 mL de la solution est versée dans un tube à essais dans lequel on ajoute une ou deux gouttes d'un indicateur coloré bien choisi. Le réactif titrant est ensuite versé goutte à goutte jusqu'au changement de couleur de la solution. Le volume d'une goutte étant approximativement de 0,05 mL, il est facile d'estimer grossièrement la concentration de la solution à titrer.

Fiche n°8

Potentiométrie

La **potentiométrie** est une technique analytique couramment utilisée pour effectuer des **titrages volumétriques** ou déterminer des **constantes thermodynamiques** (constante de formation d'un complexe, produit de solubilité d'un précipité, potentiel standard).

UN PEU D'HISTOIRE

Le chimiste allemand Walther Nernst (1864–1941) formule en 1889 la relation portant son nom. Il reçoit en 1920 le prix Nobel de chimie pour ses travaux en thermochimie.

Principe de la technique

Un **potentiomètre** (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** (ou de travail) et une **électrode de référence**, plongées dans la solution à étudier.

Notion d'électrode

Une électrode est l'association d'un **conducteur électronique** (un métal ou du graphite) et d'un **conducteur ionique** (généralement une solution électrolytique) : c'est donc une **demi-pile**. Différentes espèces d'électrodes sont rencontrées :

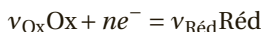
Souvent le terme « électrode » désigne seulement le métal employé.

1^{ère} espèce	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{Ag}_{(aq)}^+$
2^{ème} espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}_{(aq)}^-$
3^{ème} espèce	Un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{(s)} \text{Fe}_{(aq)}^{2+}, \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$

Relation de Nernst

La **relation de Nernst** lie le **potentiel électrique** d'une solution aux concentrations des **espèces électroactives** qu'elle contient.

Soit un couple oxydant/réducteur caractérisé par la demi-équation rédox :



ν_i représente le nombre stœchiométrique associé au composé i.

La relation de Nernst pour ce couple est :

$$E_{\text{Ox}/\text{Réd}} = E_{\text{Ox}/\text{Réd}}^\circ + \frac{R}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Réd}}^{\nu_{\text{Réd}}}}$$

où :

- $E_{\text{Ox}/\text{Réd}}$ et $E_{\text{Ox}/\text{Réd}}^\circ$ sont respectivement le potentiel et le potentiel standard du couple oxydant/réducteur (V) ;
- n est le nombre d'électrons échangés ;

- R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- F est la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- a_{Ox} et $a_{\text{Réd}}$ sont respectivement l'activité de l'oxydant et du réducteur.

Si l'une des espèces du couple est pure en phase condensée, son activité est égale à 1. Pour les espèces en solution, $a_X = \gamma_X \frac{[X]}{c^\circ}$ où $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et γ_X est le coefficient d'activité de X : il tend vers 1 pour une solution très diluée.

Dans le cas d'espèces en solution aqueuse diluée, la relation devient :

$$E_{\text{Ox/Réd}} = E_{\text{Ox/Réd}}^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\text{Ox}]^{v_{\text{Ox}}}}{[\text{Réd}]^{v_{\text{Réd}}}}$$

où [Ox] et [Réd] sont les concentrations en oxydant et réducteur.

À 298 K, le terme $\frac{\ln(10) R T}{n F}$ vaut environ $\frac{0,06}{n}$, d'où :

$$E_{\text{Ox/Réd}} = E_{\text{Ox/Réd}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^{v_{\text{Ox}}}}{[\text{Réd}]^{v_{\text{Réd}}}}$$

Électrodes indicatrices

Le potentiel d'une électrode indicatrice E_{Ind} dépend de la concentration des espèces présentes en solution. En fonction de la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, plusieurs électrodes indicatrices peuvent être utilisées.

Électrodes métalliques

Les électrodes métalliques sont constituées d'un barreau métallique plongeant directement dans la solution à étudier. En laboratoire de T.P., les plus souvent rencontrées sont :

- **l'électrode d'argent** : utilisée pour mesurer la concentration des ions argent (I^-). Elle constitue une électrode de 1^{ère} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ *via* la relation de Nernst :

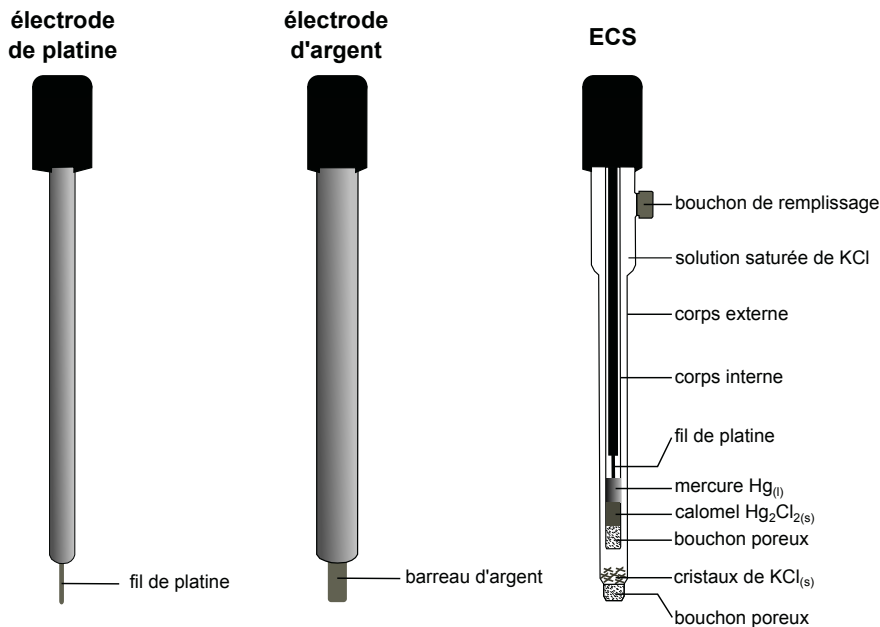
$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{R T}{1 \times F} \ln \frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]}{c^\circ}$$

- **l'électrode de platine** : utilisée pour mesurer les concentrations des deux membres d'un couple oxydant/réducteur en solution. Elle constitue une électrode de 3^{ème} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des espèces $\text{Ox}_{(\text{aq})}$ et $\text{Réd}_{(\text{aq})}$ *via* la relation de Nernst :

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ox/Réd}} = E_{\text{Ox/Réd}}^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\text{Ox}]^{v_{\text{Ox}}}}{[\text{Réd}]^{v_{\text{Réd}}}}$$

Électrodes spécifiques

Les électrodes spécifiques permettent de déterminer la concentration d'une espèce donnée par mesure de la différence de potentiel de part et d'autre d'une **membrane sélective** à l'espèce en question. Il existe de nombreuses électrodes spécifiques mesurant les concentrations en ions fluorure $\text{F}_{(\text{aq})}^-$, ions calcium $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$, dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, etc. La plus communément rencontrée en laboratoire de T.P. est l'**électrode de verre**, spécifique des protons et qui permet de mesurer le pH (fiche 9).



Électrode de référence

Seules des différences de potentiel (d.d.p.) peuvent être mesurées. L'**électrode indicatrice** (ou de travail) est donc **toujours** associée à une **électrode de référence** dont le potentiel $E_{\text{réf}}$ est **constant** à une température donnée. Il est tabulé par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.). Les électrodes de référence usuelles sont de 2^{ème} espèce.

Électrode de référence	Composition	$E_{\text{réf}} / \text{V}$
Chlorure d'argent	$\text{Ag}_{(\text{s})} \text{AgCl}_{(\text{s})}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	$\text{Hg}_{(\text{l})} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$	0,248
Sulfate mercurieux	$\text{Hg}_{(\text{l})} \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})}, \text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat.})}$	0,650

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.

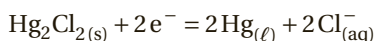
L'E.S.H. est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution acide à $\text{pH} = 0$ dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression $P^\circ = 1$ bar. Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$. Les deux espèces sont dans leur état standard. C'est une électrode hypothétique pour laquelle $E_{\text{E.S.H.}} = E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$ quelle que soit T . Elle constitue l'origine des potentiels standard.

Électrode au calomel saturée (E.C.S.)

L'électrode de référence la plus couramment rencontrée en laboratoire de T.P. est l'**électrode au calomel saturée**.

Elle est constituée d'un corps interne qui contient une couche de **calomel** $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ surmontée de **mercure liquide** $\text{Hg}_{(\text{l})}$. Le contact électrique avec le circuit extérieur est assuré par un **fil de platine** plongeant dans le mercure. L'ensemble est immergé dans une **solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl) saturée** contenue dans le corps externe de l'électrode. Des bouchons poreux assurent la jonction entre le calomel et la solution interne d'une part, et entre la solution interne et l'électrolyte étudié d'autre part.

Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} / \text{Hg}_{(\text{l})}$ et la demi-équation rédox associée est :



Attention à ne pas casser l'électrode : le mercure liquide (au degré (0)) est très toxique.

La relation de Nernst s'écrit :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Hg}})^2 (a_{\text{Cl}^-})^2} \right)$$

D'où

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ - 0,06 \log \frac{[\text{Cl}^-_{\text{(aq)}}]}{c^\circ} \quad \text{où } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avant chaque utilisation, il faut s'assurer de la saturation de la solution interne par la présence de **cristaux de KCl**.

La solution de chlorure de potassium étant **saturée**, la concentration en ions chlorure est invariante dans l'électrode. Le potentiel de l'électrode est par conséquent **constant** : elle peut donc servir d'électrode de référence.

Le potentiel de l'E.C.S., comme celui de toute électrode de référence, ne dépend que de la température. L'idéal est donc de travailler avec un système thermostaté.

Mesure potentiométrique

L'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont reliées à un potentiomètre (ou voltmètre) qui mesure :

$$\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ox/Réd}} - E_{\text{réf}}$$

Cette différence de potentiel est appelée **force électromotrice** (f.e.m.) de la pile constituée par l'association des deux demi-piles (d.d.p. à courant nul).

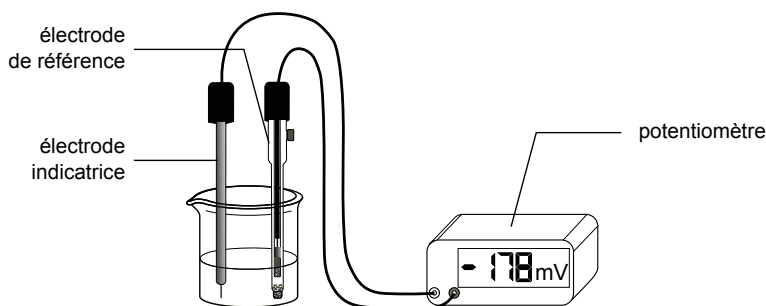


Schéma d'un montage potentiométrique.

Le potentiel de l'électrode de référence, $E_{\text{réf}}$, étant constant, les variations de la f.e.m. sont identiques à celles de $E_{\text{Ox/Réd}}$ et traduisent à température fixée des changements de concentration de l'un ou des deux membres du couple oxydant/réducteur.

Mise en œuvre pratique

Contrairement à un pHmètre, un **potentiomètre ne s'étalonne pas**.

1. Fixer les électrodes indicatrice et de référence à un **support porte-électrodes** et les relier au potentiomètre à l'aide des câbles fournis.

- Retirer délicatement le manchon de l'électrode de référence et vérifier la saturation de la solution interne (pour l'E.C.S., rajouter si nécessaire du KCl solide par le bouchon de remplissage).
- Rincer les électrodes à l'eau distillée, les éponger délicatement avec un papier absorbant et les plonger dans la solution d'étude.
- Relever la d.d.p.
- Après usage, retirer les électrodes, les rincer à l'eau distillée.
- Conserver l'électrode de référence dans un manchon contenant une solution aqueuse saturée de même nature que celle présente dans le corps interne (exemple : solution de KCl pour l'E.C.S.).

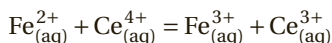
Prévoir un bécher assez grand pour accueillir les deux électrodes.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titrage potentiométrique des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ par $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$.

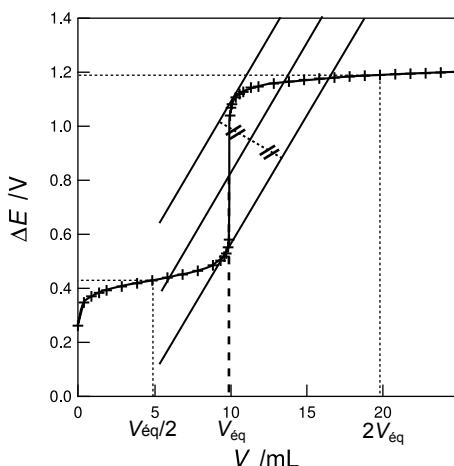
Un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration c_0 inconnue (dans une solution d'acide sulfurique de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est placé dans un bécher à l'aide d'une pipette jaugée de classe A ayant une incertitude de $0,04 \text{ mL}$. Une solution commerciale de sulfate de cérium (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{s})$ de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placée dans une burette de classe B de 25 mL graduée tous les $0,1 \text{ mL}$ et ayant une incertitude de $0,06 \text{ mL}$.

La réaction de titrage est :

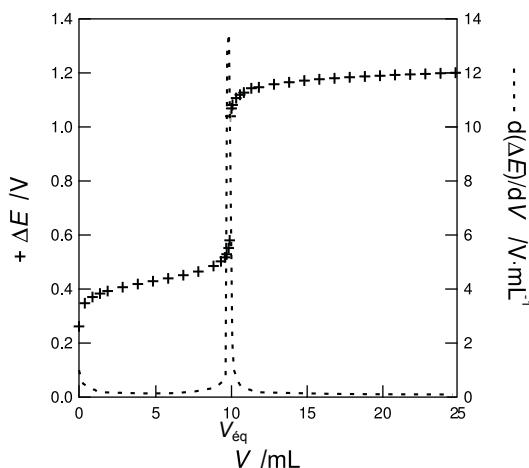


Le sel de Mohr (ou alun de fer (II)) est une solution de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ moins sensible à l'oxydation par le dioxygène que le sulfate de fer (II).

Le titrage est suivi par potentiométrie : l'électrode indicatrice est une électrode de platine, l'électrode de référence est l'E.C.S.



Détermination du volume équivalent par la méthode des tangentes.



Détermination du volume équivalent par la méthode de la dérivée.

Détermination de c_0

Plusieurs méthodes sont envisageables pour déterminer le volume équivalent $V_{\text{éq}}$:

La méthode des tangentes n'est rigoureusement applicable que dans le cas où le même nombre d'électrons est échangé dans les deux demi-équations. Sinon, le point équivalent n'est plus exactement confondu avec le milieu du saut de potentiel.

- la **méthode des tangentes** : une première droite tangente à la courbe est tracée juste après l'équivalence. Puis, une seconde tangente à la courbe, parallèle à la première, est tracée juste avant l'équivalence. La valeur de $V_{\text{éq}}$ est estimée par l'intersection entre la médiatrice d'un segment orthogonal aux deux droites parallèles et la courbe de titrage.
- la **méthode de la dérivée** : la dérivée de la courbe de dosage est déterminée à l'aide d'un logiciel de traitement des données. La valeur de $V_{\text{éq}}$ est estimée en relevant l'abscisse de l'extremum de la dérivée.

Dans tous les cas, il faut veiller, lors de l'expérience, à **resserrer les points au voisinage de l'équivalence** afin d'améliorer la précision sur le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

On trouve ici $V_{\text{éq}} = 9,9 \text{ mL}$ et à l'équivalence, on a :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} = n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{versé}} \Rightarrow c_0 = c \frac{V_{\text{éq}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{9,9}{20,0} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Évaluation de l'incertitude sur c_0 (fiche 3)

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude relative sur c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée : $\Delta V_0 = 0,04 \text{ mL}$.
- $\Delta V_{\text{éq}}$ est estimée en prenant en compte :

- l'erreur de lecture du zéro et du volume équivalent sur la burette
 $\Delta V_{\text{lecture}} = \frac{1}{2} \text{ graduation} = 0,05 \text{ mL}$.
- l'incertitude de la burette $\Delta V_{\text{burette}} = 0,06 \text{ mL}$.
- l'impossibilité d'introduire moins d'une goutte soit 0,05 mL :
 $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
- l'erreur de titrage, qui est considérée comme nulle car le saut de potentiel est brutal ce qui permet de considérer que le titrage se fait à la goutte près :
 $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,05 + 0,06 + 0,05 + 0)^2} = 0,17 \text{ mL}$$

Cette valeur est majorée à 0,2 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.
 On en déduit alors que :

$$\Delta c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{9,9}{20,0} \sqrt{\left(\frac{0,04}{20,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{9,9}\right)^2} = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le résultat final :

$$c_0 = (5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Détermination des potentiels standard

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint après chaque ajout de réactif titrant, il y a égalité de tous les potentiels d'oxydoréduction des couples présents en solution :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ind}}$$

où E_{Ind} est le potentiel de la solution.

Deux points particuliers permettent de retrouver les valeurs des potentiels standard des deux couples oxydant/réducteur impliqués :

- à la **demi-équivalence** ($V = 5,0 \text{ mL}$), on a $[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}] = [\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]$ d'où :

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0,43 \text{ V} = E_{\text{Ind}} - E_{\text{ECS}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{ECS}}$$

D'où :

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,43 + 0,25 = 0,68 \text{ V}$$

La valeur obtenue est identique à celle de la littérature en milieu sulfate (on parle de potentiel standard apparent).

- à la **double équivalence** ($V = 20,0 \text{ mL}$), on a $[\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}] = [\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}]$ mais on ne retrouve pas le potentiel standard du couple $E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$ car les ions $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$ et l'eau imposent un potentiel mixte.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Peut-on utiliser l'E.C.S. dans une solution contenant des ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$?

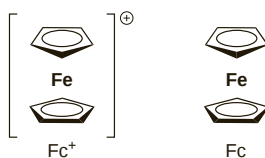
L'E.C.S. ne peut pas être utilisée dans un électrolyte comportant des ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$. En effet, ceux-ci précipitent avec les ions $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ contenus dans la solution saturée de l'électrode sous forme de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$, qui peut boucher les éléments poreux.

Deux solutions sont possibles :

- une allonge en verre remplie d'une solution de nitrate de potassium est adaptée sur l'E.C.S. Un bouchon poreux à son extrémité assure la conduction sans que l'E.C.S. ne soit en contact avec les ions argent $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$;
- une électrode au sulfate mercurieux saturée en sulfate de potassium est utilisée à la place de l'E.C.S.

Peut-on mesurer un potentiel en solvant organique ?

L'E.S.H. sert de référence en milieu aqueux uniquement. Certains couples oxydant/réducteur ont un potentiel globalement indépendant du solvant et peuvent donc servir de référence en milieu organique. Depuis 1984, IUPAC préconise l'utilisation du couple ferricinium / ferrocène (Fc^+/Fc) en tant que référence de potentiel en solvants non aqueux pour toute température.



Structure du couple ferricinium / ferrocène Fc^+/Fc .

Fiche n°9

pHmétrie

La **pHmétrie** est une **technique potentiométrique** d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présents en solution. Cette technique nécessite d'utiliser une **électrode indicatrice spécifique** sensible aux protons appelée **électrode de verre**, associée à une électrode de référence.

Dans cette fiche, on se restreint aux solutions aqueuses dans lesquelles les protons H^+ sont sous la forme de protons solvatés appelés ions hydronium et notés $H_3O^+_{(aq)}$.

UN PEU D'HISTOIRE

Dès 1909, Sorensen définit le pH d'une solution à partir de la concentration en ions hydronium présents dans le milieu.

Principe de la technique

Par définition :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{c_{H_3O^+}}{c^\circ}\right) \quad \text{où } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$a_{H_3O^+} = \gamma[H_3O^+]/c^\circ$
où γ est le coefficient d'activité de H_3O^+ . Il tend vers 1 pour une solution diluée.

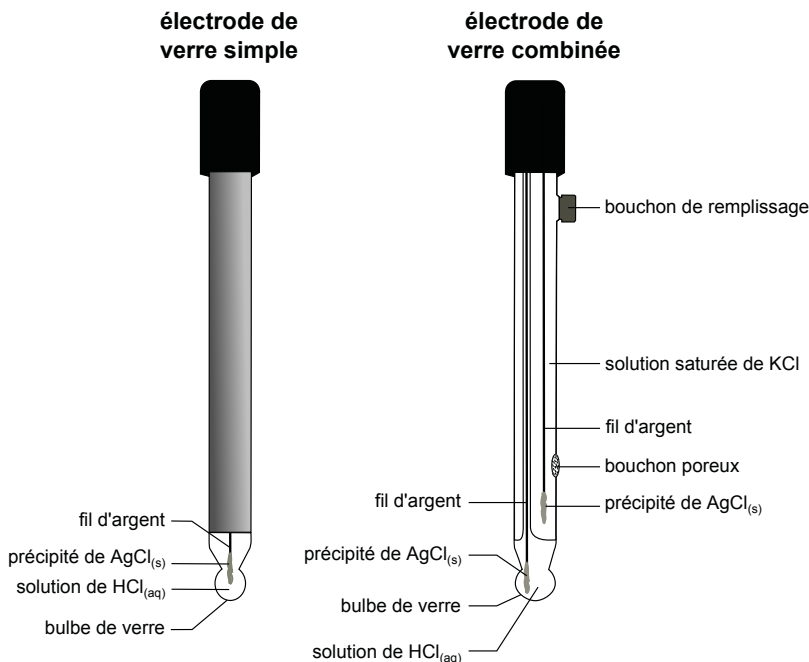
Dispositif expérimental

Électrode indicatrice spécifique : électrode de verre

Une électrode de verre est constituée d'un **bulbe de verre** qui plonge dans la solution dont on veut mesurer le pH.

UN PEU D'HISTOIRE

Haber fabrique en 1909 la première électrode de verre.



À l'intérieur du bulbe se trouve une solution d'acide chlorhydrique (de concentration fixée à environ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent (électrode de référence interne

$\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}$, permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulbe). Le fil d'argent est connecté à l'une des bornes du pHmètre.

L'électrode de verre doit être utilisée conjointement à une **électrode de référence** (en général une **électrode au calomel saturée**) connectée à l'autre borne du pHmètre.

Le bouchon de remplissage d'une électrode combinée permet d'ajouter des cristaux de KCl du côté de l'électrode de référence si la solution n'est plus saturée. Le bouchon poreux assure la jonction entre la solution étudiée et la solution interne de l'électrode de référence.

Des **électrodes de verre combinées** existent également. Elles contiennent dans un même dispositif, une électrode de verre et une électrode de référence ($\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat.})}$). Elles sont en général plus robustes et ne nécessitent d'introduire dans le milieu d'étude qu'une unique sonde au lieu de deux électrodes. Elles sont cependant plus coûteuses que les électrodes simples.

Appareil de mesure : pHmètre

Un pHmètre est un **voltmètre** (potentiomètre) mesurant la **différence de potentiel** entre l'**électrode de verre** et l'**électrode de référence**. Cette différence de potentiel est reliée au pH de la solution par une relation affine :

$$\Delta E = a + b pH$$

Pour mesurer de façon absolue le pH d'une solution, il est nécessaire d'effectuer un **étalonnage** préalablement à la mesure afin de déterminer les valeurs de a et b .

Mise en œuvre pratique

Étalonnage du pHmètre

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par un ajout modéré de base ou d'acide fort ou par faible dilution. On ajoute généralement un colorant dans les solutions tampon commerciales afin de les distinguer.

Du fait de la relation affine entre la différence de potentiel mesurée par le pHmètre et le pH de la solution, **deux solutions tampon** de pH différents sont nécessaires pour effectuer l'étalonnage.

Leur pH doit être **adapté à la gamme de pH étudiée**. Par exemple, pour une mesure en milieu acide, on choisit en général des solutions tampon à pH 4 et 7. Au contraire, en milieu basique, on utilise plutôt des solutions tampon à pH 7 et 10.

Une fois les solutions tampon choisies, on suit les étapes suivantes :

1. Fixer les électrodes à un **support porte-électrodes** et les relier au pHmètre à l'aide des câbles fournis. Veiller à brancher l'électrode au calomel saturée à la borne « référence ».
2. Presser le bouton étalonnage et régler la température de l'étalonnage à la température ambiante.
3. Retirer délicatement les manchons en plastique dans lesquels sont placées les deux électrodes, les rincer à l'eau distillée, les éponger délicatement à l'aide d'un morceau de papier absorbant et les introduire dans un bécher contenant la première solution tampon.
4. Attendre la stabilisation de la mesure pour presser le bouton de validation.

Selon le pHmètre utilisé, la procédure d'étalonnage peut varier. On doit se reporter à la notice fournie par le fabricant qui rappelle les différentes opérations à réaliser.

- Après usage, retirer les électrodes, les rincer à l'eau distillée et les éponger délicatement à l'aide de papier absorbant.
- Plonger les électrodes dans un bécher contenant la seconde solution tampon et effectuer les mêmes opérations que précédemment.

Mesure du pH

- Une fois l'étalonnage réalisé, nettoyer les électrodes avec de l'eau distillée, les éponger délicatement à l'aide de papier absorbant et les plonger dans la solution à analyser.
- Attendre la stabilisation puis relever la valeur du pH de la solution.
- Retirer les électrodes, les rincer et les conserver dans de l'eau distillée jusqu'à la prochaine mesure.
- Une fois toutes les mesures effectuées, replacer les électrodes délicatement dans leurs manchons en plastique respectifs (rempli d'eau distillée pour l'électrode de verre et d'une solution de KCl saturée pour l'E.C.S.).

Du fait de la faible épaisseur de la paroi de verre (environ $50\ \mu\text{m}$), le bulbe est fragile, il faut veiller à ce qu'il ne subisse **aucun choc** en particulier avec un barreau aimanté.

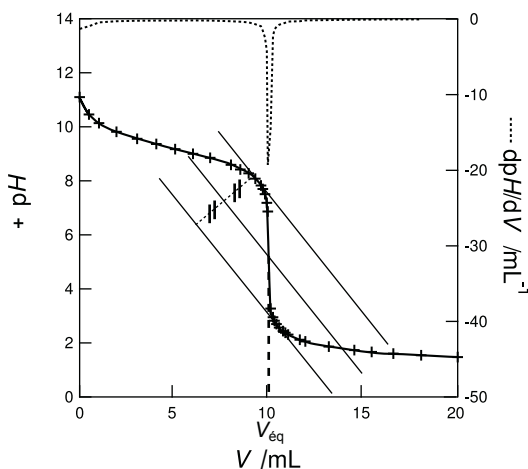
L'électrode de verre doit être gardée dans l'eau pour assurer son bon fonctionnement.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titrage pHmétrique d'une solution ammoniacale

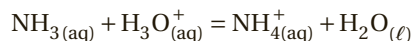
Un volume $V_0 = 10\ \text{mL}$ d'une solution ammoniacale de concentration c_0 est placé dans un bécher à l'aide d'une pipette jaugée de classe A de $10\ \text{mL}$ ayant une incertitude de $0,02\ \text{mL}$. Une solution commerciale d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placée dans une burette de classe A de $20\ \text{mL}$ graduée tous les $0,05\ \text{mL}$ et ayant une incertitude de $0,02\ \text{mL}$.

La figure ci-dessous présente la variation du pH de la solution en fonction du volume d'acide ajouté V .



Détermination de c_0

La réaction de dosage s'écrit :



On peut déterminer le volume équivalent V_{eq} à l'aide de la méthode des tangentes ou bien en traçant la dérivée du pH par rapport au volume V comme indiqué sur la figure. Dans tous les cas, il faut veiller à **resserrer les points au voisinage de l'équivalence** afin d'améliorer la précision sur le volume équivalent V_{eq} .

Le volume équivalent est estimé à 10,1 mL et à l'équivalence, on a :

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{initial}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{versé}} \implies c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{10,1}{10} = 1,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Évaluation de l'incertitude sur c_0 (fiche 3)

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude relative sur c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée : $\Delta V_0 = 0,02 \text{ mL}$.
- ΔV_{eq} est estimée en prenant en compte :
 - l'erreur de lecture du zéro et du volume équivalent sur la burette $\Delta V_{\text{lecture}} = \frac{1}{2} \text{ graduation} = 0,025 \text{ mL}$.
 - l'incertitude de la burette $\Delta V_{\text{burette}} = 0,02 \text{ mL}$.
 - l'impossibilité d'introduire moins d'une goutte soit 0,05 mL : $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'erreur de titrage, qui est considérée comme nulle car le saut de pH est brutal ce qui permet de considérer que le titrage se fait à la goutte près : $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\implies \Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(0,025)^2 + (0,025 + 0,02 + 0,05 + 0)^2} = 0,1 \text{ mL}$$

On en déduit alors que :

$$\Delta c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{10,1}{10} \sqrt{\left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10,1}\right)^2} = 0,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

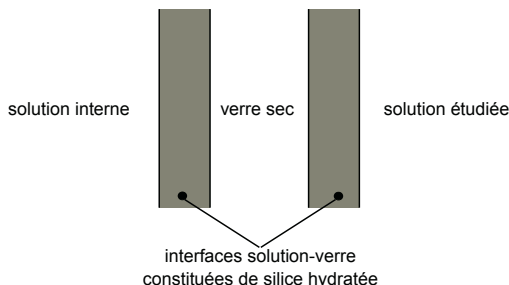
D'où le résultat final :

$$c_0 = (1,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...

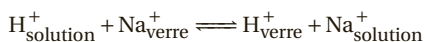
Pourquoi l'électrode de verre est-elle sensible aux ions H_3O^+ ?

Le bulbe de l'électrode de verre est formé d'une **membrane de silice hydratée**. Celle-ci est constituée d'un réseau tridimensionnel de groupements silicates : SiO_4^{4-} . Les charges négatives des groupements silicates sont compensées par la présence de cations monovalents (généralement du sodium) dans les interstices de la structure. On peut distinguer trois zones à l'intérieur de cette membrane comme illustré par la figure ci-dessous.



Représentation schématique de la membrane de verre.

Au niveau des deux interfaces silice hydratée – solution, une réaction d'échange entre les ions Na^+ et les protons H^+ a lieu selon l'équilibre suivant :



Si les concentrations en protons de part et d'autre de la membrane diffèrent, une dissymétrie de charges se crée entre les deux interfaces, conduisant à l'apparition d'une différence de potentiel appelée **potentiel de membrane**. Cette d.d.p. est reliée au pH de la solution par une relation affine.

Notons que les échanges ioniques au niveau de la membrane ne mettent en jeu que très peu d'ions et ne modifient pas la concentration en ions de la solution.

L'électrode de verre est-elle toujours fiable ?

En milieu très basique et riche en ions Na^+ , la réponse d'une électrode de verre est peu fiable. En effet, dans ces milieux pauvres en protons, l'électrode peut « confondre » ces derniers avec les ions Na^+ . Cette erreur est appelée **erreur alcaline** et conduit à une sous-estimation du pH . On considère que la réponse d'une électrode de verre usuelle est erronée dans des milieux de pH supérieur à 11.

Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour mesurer des pH très élevés appelées électrodes de haute alcalinité. Elles sont constituées d'un verre enrichi en ions lithium et peuvent mesurer des pH proches de 13.

De même, l'électrode de verre est imprécise en milieu trop acide.

La membrane de verre est composée de verre sodocalcique dont la composition est d'environ : 22 % de Na_2O , 6 % CaO et 72 % SiO_2 .

Peut-on mesurer un pH dans des milieux non-aqueux ?

À l'instar de l'eau, il existe des solvants amphiprotiques, qui peuvent exister sous forme acide (H_2Sol^+), neutre ($HSol$) ou basique (Sol^-) comme l'ammoniac (NH_4^+ , NH_3 , NH_2^-), l'acide acétique ($CH_3CO_2H_2^+$, CH_3CO_2H , $CH_3CO_2^-$), *etc.*

Par exemple, en milieu ammoniacal, le pH est défini à partir de l'activité du proton sous forme solvatée :

$$pH = -\log(a_{NH_4^+})$$

Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour chaque type de solvant : le solvant de la solution interne est le même que le solvant dans lequel plonge l'électrode de verre.

Peut-on ajouter de l'eau lors d'un titrage ?

Lors d'un titrage pHmétrique, si les électrodes ne plongent pas dans le liquide, il est possible de rajouter un peu d'eau dans le bécher. Dans le cas où seul le volume équivalent est recherché, le volume d'eau ajouté peut être mesuré approximativement. Par contre, si la courbe de titrage doit être exploitée pour déterminer des grandeurs thermodynamiques (pK_a , pK_s , *etc.*), le volume doit être mesuré précisément. Dans tous les cas, le volume d'eau ajouté ne doit pas être trop important car le saut de pH est d'autant moins prononcé que la solution à titrer est diluée.

Du papier pour le pH ?

Pour estimer rapidement le pH d'une solution aqueuse, on peut utiliser de fines bandelettes de papier imprégnées de plusieurs indicateurs colorés acido-basiques appelées « papier pH ». Il convient d'utiliser une baguette de verre pour déposer une goutte de solution à analyser sur un petit morceau de papier pH (et non de tremper le papier directement dans la solution). On compare ensuite la couleur du papier avec l'échelle de teinte fournie.

Fiche n°10

Conductimétrie

La **conductimétrie** est une technique d'analyse quantitative, permettant d'accéder aux **concentrations des ions en solution**. Cette technique est basée sur la connaissance de la **conductivité** σ de la solution, grandeur directement liée à la **conductance** G (l'inverse de la résistance R), mesurée avec un appareil appelé **conductimètre**.

UN PEU D'HISTOIRE

Friedrich Kohlrausch, (1840-1910), est l'un des premiers à avoir étudié la conduction du courant dans les électrolytes liquides. On lui doit la loi de Kohlrausch qui relie la conductivité molaire ionique d'un électrolyte à sa concentration.

Principe de la technique

Conductivité

Dans un métal ou en solution électrolytique (qui contient des ions), la **conductivité électrique** est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle **les porteurs de charge** se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel.

Dans un métal, les porteurs de charge sont des **électrons**, en solution, ce sont des **ions**.

La **conductivité d'une solution** σ s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} c_i \lambda_i \quad \text{en siemens par mètre (S} \cdot \text{m}^{-1} \text{ ou } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

où c_i est la concentration de l'ion i (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) et λ_i est sa **conductivité molaire ionique** (exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

La conductivité molaire ionique λ_i rend compte de la capacité qu'a l'ion i en particulier à se déplacer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. λ_i dépend de la température et du solvant mais varie aussi avec la concentration de l'espèce i , ce qui rend délicate l'exploitation des résultats. Cependant, en solution diluée, la conductivité molaire ionique est généralement considérée comme peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie. On note ainsi λ_i° la **conductivité molaire ionique à dilution infinie** de l'ion i :

$$\lambda_i^\circ = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \quad \text{d'où} \quad \sigma \approx \sum_{\text{ions } i} c_i \lambda_i^\circ$$

Ainsi, en déterminant la conductivité d'une solution, on accède aux concentrations des espèces ioniques qu'elle contient.

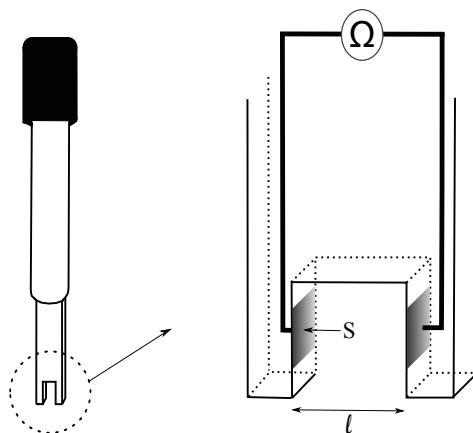
Pour les ions poly-chargés, la littérature fournit souvent des **conductivités molaires ioniques à dilution infinie par mole de charge**. Les conductivités molaires ioniques sont données pour une unité de charge : il faut donc les multiplier par la valeur absolue de la charge pour retrouver la valeur de la conductivité molaire ionique de l'ion. Par exemple, pour les ions sulfate on a : $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 2 \times \lambda_{\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}}^\circ$.

Dispositif expérimental

Pour mesurer la conductance d'une solution, on utilise une **cellule conductimétrique** reliée à un **conductimètre**.

Cellule conductimétrique

Une **cellule conductimétrique** est constituée de **deux plaques** parallèles recouvertes de **noir de platine** (ou platine platiné) qui est du platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques. Ces deux plaques ont une surface S (d'environ 1 cm^2) et sont séparées par une distance ℓ (d'environ 1 cm) comme schématisé ci-dessous.



À gauche : schéma d'une cellule conductimétrique. À droite : zoom sur les plaques.

Conductimètre

Un conductimètre est un **ohmmètre** modifié qui détermine la résistance R du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel U entre les plaques. Cette tension imposée est **alternative** (d'une fréquence de quelques centaines de Hz) pour éviter la polarisation des plaques. Elle doit, par ailleurs, être **faible** pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution.

La conductivité est liée à la conductance par les paramètres géométriques définissant le volume de solution contenue entre les plaques :

$$\sigma = \frac{\ell}{S} G$$

La relation ci-contre n'est rigoureusement valide que si le tube de courant défini par les deux plaques est un parallélépipède rectangle, ce qui n'est jamais le cas puisque près des bords des plaques, les lignes de champ électrique sont déformées.

Il est possible *a priori* de connaître de manière absolue la conversion entre conductance et conductivité *via* le rapport ℓ/S . Cependant, la surface exacte des plaques est difficile à évaluer puisque le noir de platine ne constitue pas un dépôt homogène. De plus la valeur de S peut varier suite à une altération de l'état de surface des plaques (rayure, adsorption de molécules).

On relie donc σ à G par une constante K appelée **constante de cellule** (exprimée en m^{-1}) et dont il convient de déterminer **expérimentalement** la valeur (dans certaines expériences) :

$$\sigma = K G$$

Mise en œuvre pratique

Les conductimètres modernes peuvent fournir, soit la valeur de la conductance G , soit la valeur de la conductivité σ (pourvu qu'on ait indiqué à l'appareil la valeur de la constante de cellule K).

Mesure de la conductance G

La mesure de la conductance d'une solution nécessite de suivre les étapes suivantes :

1. Ôter délicatement le manchon de plastique protégeant la cellule conductimétrique.
2. Rincer la cellule à l'eau distillée.
3. À l'aide d'un morceau de papier absorbant, enlever au mieux l'eau contenue entre les deux plaques afin de ne pas polluer les autres solutions. **Prendre garde à ne pas toucher les plaques avec le papier pour ne pas altérer le noir de platine.**
4. Plonger la cellule conductimétrique dans la solution à analyser qui est laissée au repos sans agitation pour ne pas perturber les lignes de champ électrique par des mouvements de convection forcée. Placer la cellule au centre du récipient pour éviter la distorsion des lignes de champ près des parois. Veiller aussi à ce qu'aucune bulle d'air ne soit piégée entre les plaques.
5. Une fois la valeur affichée par le conductimètre stabilisée, la noter puis enlever la cellule de la solution, la rincer à l'eau distillée et remettre le manchon protecteur.

Lors d'un titrage conductimétrique, la solution est homogénéisée après chaque ajout de réactif titrant. L'agitation est cependant coupée avant chaque mesure conductimétrique.

Étalonnage du conductimètre

L'opération d'étalonnage du conductimètre consiste à **déterminer la valeur de la constante de cellule K** qui relie σ à G . Pour cela, on mesure la conductance d'une solution dont la conductivité – à la température considérée – est tabulée. Généralement, une solution de **chlorure de potassium** KCl de concentration connue est utilisée.

La notice du conductimètre fournit les valeurs des conductivités de solutions de KCl à plusieurs concentrations et sur toute une gamme de température.

Faut-il toujours étalonner le conductimètre ?

L'étalonnage de l'appareil n'a de sens que si l'on cherche à déterminer la valeur de la conductivité de la solution étudiée (pour en déduire la concentration des ions présents dans la solution par exemple). Si l'on cherche seulement à mettre en évidence une **modification de la conductivité**, il n'est pas utile d'étalonner l'appareil.

Lors d'un **titrage conductimétrique** par exemple, on veut mettre en évidence des ruptures de pente du graphe représentant la variation de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution titrante ajoutée. Une telle rupture de pente indique l'apparition ou la disparition d'une espèce chargée et permet ainsi d'estimer l'équivalence. Dans ce cas, il n'est **pas nécessaire** d'étalonner l'appareil.

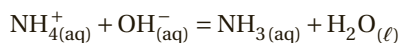
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titration conductimétrique des ions ammonium

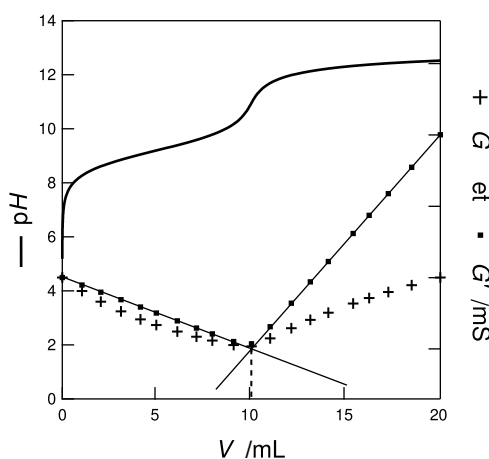
Un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration c_0 inconnue est placé dans un bécher à l'aide d'une pipette jaugée de classe A de 10 mL ayant une incertitude de 0,02 mL. Une soude commerciale de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est versée dans une burette de classe A de 20 mL graduée tous les 0,05 mL et ayant une incertitude de 0,02 mL.

Estimation du volume équivalent

La réaction de titrage est :



La figure suivante présente une simulation de la variation du pH de la solution en fonction du volume V de soude ajoutée. L'acide étant très faible ($\text{p}K_a = 9,2$), le saut de pH est peu marqué et il n'est pas pertinent de déduire le volume équivalent de la courbe de pH (erreur de titrage importante).



Variation du pH (trait plein), de la conductance G (croix) et de la conductance corrigée de la dilution G' (points) en fonction du volume de soude ajouté V .

Il est alors possible de procéder au titrage conductimétrique de la solution en relevant la variation de la conductance G en fonction du volume V . La figure ci-dessus montre que la conductance ne varie pas linéairement avec le volume. Cela est dû à la dilution de la solution au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant. On peut tracer, en fonction du volume V , la **conductance corrigée de la dilution** G' définie par :

$$G' = G \frac{V + V_0}{V_0}$$

On obtient ainsi des portions de droites dont les pentes ont des signes différents, comme justifié dans le tableau suivant :

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	
$\lambda^\circ / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	7,35	7,63	19,8	3,87	
$V < V_{\text{eq}}$	$\searrow$	$\longrightarrow$	≈ 0	$\nearrow$	donc $G' \searrow$
$V > V_{\text{eq}}$	≈ 0	$\longrightarrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	donc $G' \nearrow$

Évolution de la quantité de matière des espèces ioniques en solution justifiant la variation de G' .

Il est ensuite facile d'estimer le volume équivalent en relevant l'abscisse du point d'intersection des portions de droites :

$$V_{\text{eq}} = 10,1 \text{ mL}$$

Dans ce titrage, la méthode conductimétrique est plus précise que la méthode des tangentes utilisée sur la courbe pHmétrique puisque le saut de pH est de faible amplitude. De plus, contrairement à un titrage pHmétrique, **il n'est pas nécessaire de resserrer les points expérimentaux aux abords de l'équivalence**. La détermination du volume équivalent par conductimétrie est donc une méthode généralement rapide.

Détermination de c_0

À l'équivalence, on a :

$$n_{\text{NH}_4^+}^{\text{initial}} = n_{\text{HO}^-}^{\text{versé}} \Rightarrow c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{10,1}{10} = 1,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Évaluation de l'incertitude sur c_0 (fiche 3)

La relation à l'équivalence permet de déduire l'incertitude relative sur c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

- Δc est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis.
- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de la solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée : $\Delta V_0 = 0,02 \text{ mL}$.
- ΔV_{eq} est estimée en prenant en compte :
 - l'erreur de lecture du zéro et du volume équivalent sur la burette $\Delta V_{\text{lecture}} = \frac{1}{2} \text{ graduation} = 0,025 \text{ mL}$.
 - l'incertitude de la burette $\Delta V_{\text{burette}} = 0,02 \text{ mL}$.
 - l'impossibilité d'introduire moins d'une goutte soit $0,05 \text{ mL}$: $\Delta V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
 - l'erreur de titrage, qui est considérée comme nulle car la rupture de pente est brutale ce qui permet de considérer que le titrage se fait à la goutte près : $\Delta V_{\text{titrage}} = 0 \text{ mL}$.

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(\Delta V_{\text{lecture}})^2 + (\Delta V_{\text{lecture}} + \Delta V_{\text{burette}} + \Delta V_{\text{goutte}} + \Delta V_{\text{titrage}})^2}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{eq}} = \sqrt{(0,025)^2 + (0,025 + 0,02 + 0,05 + 0)^2} = 0,1 \text{ mL}$$

On en déduit alors que :

$$\Delta c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{10,1}{10} \sqrt{\left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10,1}\right)^2} = 0,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où le résultat final :

$$c_0 = (1,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment varie la conductivité molaire ionique ?

λ_i varie avec plusieurs paramètres :

- λ_i augmente avec la charge de l'ion : plus il est chargé et plus la force électrique qui s'applique sur lui est forte ;
- λ_i diminue avec la taille de l'ion (en prenant en compte la sphère de solvation) : plus il est gros et plus son déplacement est difficile ;
- λ_i diminue avec la concentration de l'ion : plus il y a d'ions en solution et plus ils se gênent, cela diminue leur mobilité ;
- λ_i diminue avec la viscosité du solvant : plus le solvant est visqueux et plus les ions sont freinés et leur mobilité amoindrie ;
- λ_i augmente avec la température du solvant : plus le solvant est chaud et moins il est visqueux.

Dans quels cas négliger la dilution ?

Pour pouvoir négliger la dilution, il suffit de travailler avec un grand volume de solution V_0 ou avec une concentration de réactif titrant c élevée.

Comment régénérer le noir de platine ?

On observe parfois de grandes variations de la constante de cellule d'une expérience à une autre. Cela est généralement dû à la dégradation de l'état de surface des plaques. Il convient donc de les « re-platiner » par électrolyse d'une solution d'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 . La notice de l'appareil décrit la marche à suivre.

Pourquoi le noir de platine est-il noir ?

Le platine est un métal à l'éclat brillant. La couleur noire du noir de platine est due à l'état de surface du dépôt de platine qui modifie les propriétés optiques habituelles.

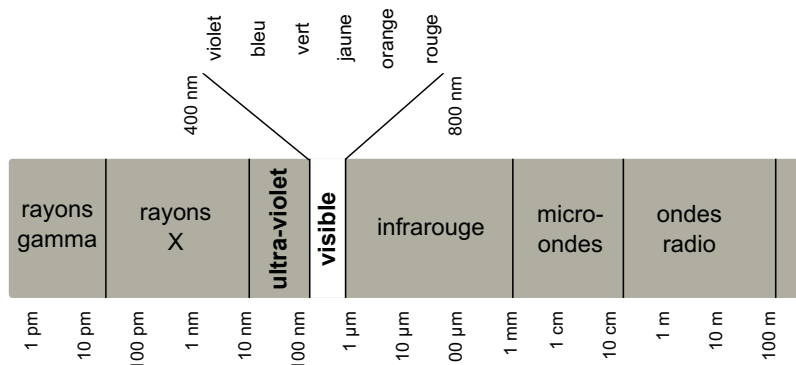
Fiche n°11

Spectrophotométrie

UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive, basée sur l'interaction matière/rayonnement.

Un **rayonnement électromagnétique** est caractérisé par sa **longueur d'onde** (λ en nm) dont les différents domaines sont présentés ci-dessous :



UN PEU D'HISTOIRE

La loi empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu traversé rend hommage aux physiciens Johann Heinrich Lambert (alsacien 1728–1777) et August Beer (allemand 1825–1863). Cependant, le premier à l'avoir énoncée est Pierre Bouguer (physicien français 1698–1758) en 1729!

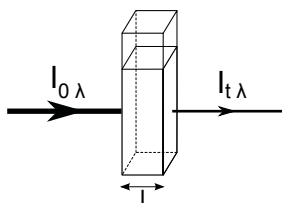
Cette technique nécessite l'utilisation d'un **spectrophotomètre** et permet de **caractériser des molécules**, de **déterminer des concentrations** d'espèces chimiques en solution et par extension de réaliser des **suivis cinétiques**.

Principe de la technique

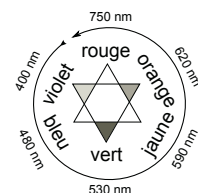
Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit alors qu'elle **absorbe** ces radiations. Cette absorption est due à des **transitions électroniques** entre les orbitales moléculaires de la (ou des) molécule(s) présente(s) en solution.

De façon simplifiée, si une solution absorbe dans le visible, elle apparaît de la couleur complémentaire à la longueur d'onde absorbée comme illustré par le cercle chromatique suivant :

Absorbance et transmittance



Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0\lambda}$. Un faisceau d'intensité $I_{t\lambda}$ en émerge.



Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente $I_{0\lambda}$ traverse une longueur ℓ de solution **limpide** placée dans une cuve.

La solution étant limpide, le phénomène de diffusion est négligeable.

Une partie de la radiation incidente est **absorbée** par la solution, l'autre est **transmise** et son intensité est notée $I_{t\lambda}$ avec $I_{t\lambda} < I_{0\lambda}$.

Afin de quantifier l'intensité de la radiation absorbée à une longueur d'onde λ donnée, deux grandeurs sont introduites : la **transmittance**, notée T_λ et l'**absorbance**, notée A_λ :

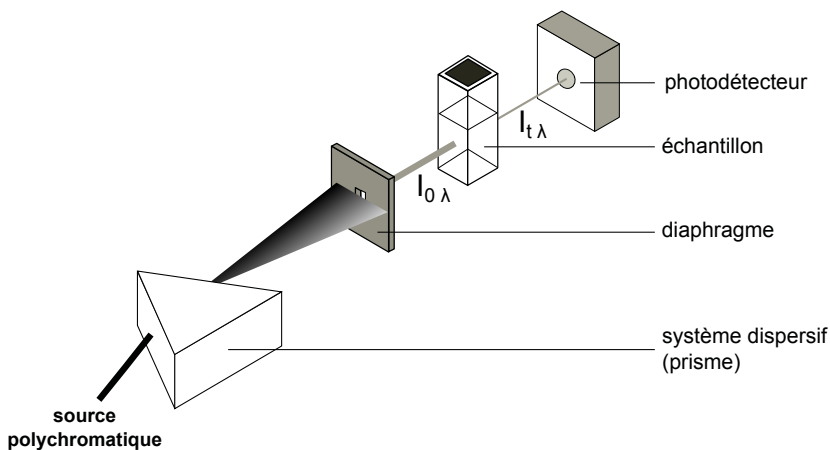
$$T_\lambda = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} \quad \text{et} \quad A_\lambda = \log \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} = \log \frac{1}{T_\lambda}$$

Ces grandeurs sont sans unité ; la transmittance est souvent exprimée en % :

- si $T_\lambda = 100 \%$, le milieu est parfaitement transparent et $A_\lambda = 0$;
- si $T_\lambda = 0 \%$, le milieu est parfaitement opaque et $A_\lambda \rightarrow +\infty$.

Spectrophotomètre mono-faisceau

L'absorbance (ou la transmittance) peut être mesurée par un **spectrophotomètre** dont le schéma de principe est représenté ci-dessous. À partir d'une source de **lumière polychromatique**, un **système dispersif** (prisme, réseau) et un diaphragme permettent de sélectionner la longueur d'onde souhaitée. Après absorption d'une partie des radiations par la solution, un **photodétecteur** recueille l'intensité transmise ($I_{t\lambda}$). L'afficheur du spectrophotomètre donne directement l'absorbance (ou la transmittance) de la solution.



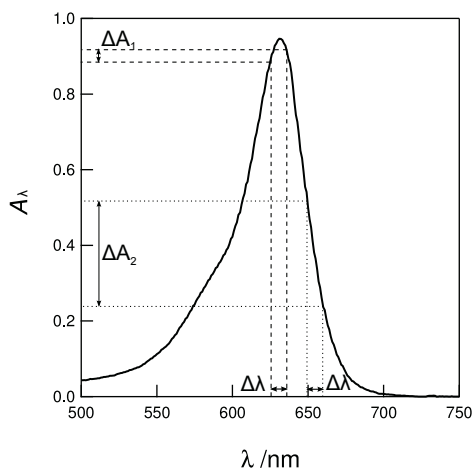
Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre mono-faisceau.

Spectre d'absorption

Un spectrophotomètre qui ne mesure l'absorbance qu'à une seule longueur d'onde et qui n'est donc pas capable d'enregistrer automatiquement un spectre d'absorption est appelé colorimètre.

Le graphe donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde $A_\lambda = f(\lambda)$ est appelé **spectre d'absorption**.

À titre d'exemple, le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de bleu brillant (colorant alimentaire E133) de concentration $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est reproduit sur la figure suivante :



La **bande d'absorption** observée ($\lambda_{\max} = 631 \text{ nm}$) correspond à un rayonnement orange. La solution est de couleur bleue, couleur complémentaire de l'orange.

Loi de Beer-Lambert

Considérons une solution contenant une espèce chimique de concentration c absorbant à la longueur d'onde λ . La **loi de Beer-Lambert** donne une relation entre l'absorbance A_λ et la concentration c de l'espèce chimique en solution :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \ell c$$

avec :

- ℓ la longueur de la solution traversée par le faisceau (exprimée en cm). Généralement on utilise des cuves de 1 cm.
- c la concentration de l'espèce considérée en solution (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- ε_λ le **coefficient d'absorption molaire** (exprimé usuellement en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). C'est une grandeur qui dépend de l'**espèce chimique considérée**, de la **longueur d'onde d'analyse**, du **solvant** et de la **température**.

Certains spectrophotomètres sont équipés d'un système de régulation de température.

La loi de Beer-Lambert est une **loi additive**. Si plusieurs espèces chimiques i de concentration c_i possédant des coefficients d'absorption molaire $\varepsilon_{i\lambda}$, absorbent à une longueur d'onde λ , l'absorbance totale de la solution s'écrit :

$$A_\lambda = \sum_i \varepsilon_{i\lambda} \ell c_i$$

Limitations de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des **solutions diluées**.

Deux problèmes peuvent se poser à des concentrations élevées :

- les molécules en solution forment des **agrégats** qui n'absorbent pas de la même façon que la molécule isolée. En particulier, des phénomènes de diffusion peuvent apparaître selon la taille des agrégats.
- la sensibilité du détecteur étant limitée, pour des solutions concentrées, le photodétecteur ne reçoit pas assez de lumière (l'intensité transmise

Si l'absorbance de la solution étudiée est supérieure à 2, il convient de la diluer en conséquence.

devient trop faible) pour donner une valeur fiable de l'absorbance. On dit que le spectrophotomètre « sature ». On considère que la sensibilité du photodétecteur des spectrophotomètres utilisés dans les classes ne permet pas d'obtenir des valeurs fiables pour des absorbances **supérieures à 2**.

Choix de la longueur d'onde de travail

Lors d'une mesure d'absorbance, il est préférable de se placer à la longueur d'onde ($\lambda_{\max}$) correspondant au **maximum d'absorption** du composé ($A_{\max}$). Ce choix de longueur d'onde permet :

- **d'augmenter la sensibilité**. Définie comme dA_{λ}/dc , elle vaut $\epsilon_{\lambda} \ell$ d'après la loi de Beer-Lambert et est maximale à $\lambda_{\max}$.
- **de minimiser l'incertitude sur A_{λ}** . Le monochromateur n'étant pas idéal, il laisse passer un ensemble de longueurs d'onde $\Delta\lambda$ appelée **bande passante du monochromateur**. L'incertitude sur l'absorbance ΔA_{λ} est minimale au maximum d'absorption comme illustré sur le spectre du bleu brillant : $\Delta A_1 < \Delta A_2$.

Application de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie permet :

- de **caractériser les molécules**, généralement par les longueurs d'onde de leurs maxima d'absorption et par les valeurs des coefficients d'absorption molaire associés.
- de **déterminer des concentrations** d'espèces chimiques en solution, grâce à des **dosages par étalonnage** appelés parfois dosages colorimétriques. Dans ce cas, il convient toujours de vérifier que **la loi de Beer-Lambert est valide dans la gamme d'absorbance étudiée**.
- de faire des **suivis cinétiques**, à longueur d'onde fixée. Des ordres de réaction et des constantes cinétiques peuvent ainsi être déterminés.

Il convient de ne pas confondre un dosage colorimétrique avec un titrage colorimétrique dans lequel l'équivalence est estimée par un changement de couleur de la solution dû à la présence d'un indicateur coloré par exemple (fiche 7).

Mise en œuvre pratique

La mesure de l'absorbance d'une solution grâce à un **spectrophotomètre mono-faisceau** nécessite de suivre les étapes suivantes :

1. Régler l'appareil à la longueur d'onde choisie.
2. Remplir à l'aide d'une pipette Pasteur, une cuve avec le « **blanc** » qui contient **le solvant et toutes les espèces présentes** en solution excepté le composé d'intérêt.
3. Placer la cuve dans le logement prévu à cet effet. Le faisceau doit traverser les faces transparentes de la cuve. Fermer le capot.
4. Régler l'appareil de sorte que l'absorbance indiquée soit égale à zéro. **On s'affranchit de l'absorbance du solvant et de toutes les espèces chimiques présentes dans le « blanc » ainsi que de la réflexion due à la cuve.**
5. Sortir la cuve, la vider et la **rincer avec la solution à analyser**.

En général, une marque est apposée sur la cuve pour indiquer la face d'attaque du faisceau.

6. Répéter les opérations 2 et 3 avec la solution à analyser.
7. Lire l'absorbance de la solution à analyser à la longueur d'onde choisie.
8. Vider et nettoyer la cuve.

Précaution à prendre lors du remplissage des cuves

- la cuve **ne doit pas contenir de bulles d'air** ;
- la solution doit être limpide : **sans particule en suspension**, pour minimiser les phénomènes de diffusion et de diffraction ;
- les parois de la cuve doivent être **propres** (en particulier exemptes de traces de doigts sur les faces optiques) et **non rayées**. Pour les nettoyer, il faut les essuyer délicatement avec un papier doux (idéalement un **papier optique**).

Souvent, les cuves présentent deux faces transparentes (traversées par le faisceau) et deux faces dépolies qui permettent de les tenir entre deux doigts.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Dosage par étalonnage du bleu brillant

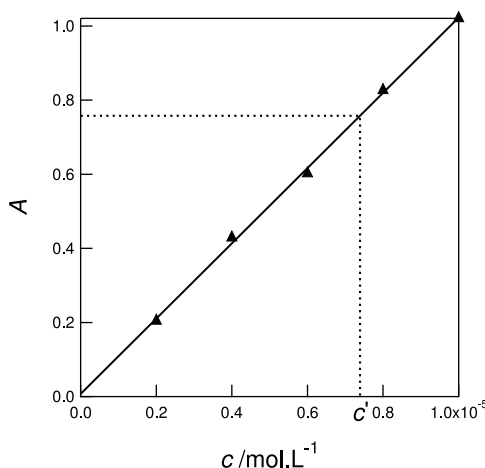
Le bleu brillant est un colorant alimentaire (E133). Afin de déterminer sa concentration c dans un sirop de Curaçao bleu, on effectue un **dosage par étalonnage** par spectrophotométrie.

Grâce au spectre d'absorption d'une solution aqueuse de bleu brillant présenté précédemment, la longueur d'onde d'analyse est choisie à $\lambda_{\max} = 631 \text{ nm}$.

Préparation d'une gamme étalon

Une **gamme étalon** (ou **échelle de teinte**) est réalisée : à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration connue $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, des solutions filles sont préparées par dilution en utilisant de la verrerie de précision (pipettes jaugées, fioles jaugées). On obtient une série de solutions de bleu brillant de concentrations c_i connues. L'absorbance de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1 cm de long. Les valeurs obtenues sont reportées en fonction de la concentration sur la figure ci-dessous :

Afin d'avoir une meilleure précision, il est nécessaire que la gamme de concentration choisie pour faire l'échelle de teinte encadre la valeur de la concentration à déterminer.



Vérification de la validité de la loi de Beer-Lambert

En faisant une régression linéaire des données obtenues, on obtient un coefficient de corrélation de 0,9997 qui indique que la loi de Beer-Lambert est valide pour le bleu brillant dans la gamme d'absorbance explorée. La pente de la droite associée (**qui doit passer par zéro**) donne la valeur du coefficient d'absorption molaire du bleu brillant à 631 nm :

$$\varepsilon_{631 \text{ nm}} = (1,02 \pm 0,02) \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

L'incertitude sur le coefficient directeur est fournie par le tableur utilisé.

Détermination de la concentration du bleu brillant

L'absorbance du sirop de Curaçao bleu est trop élevée (supérieure à 1,5) pour utiliser la courbe d'étalonnage réalisée. Il est donc dilué 10 fois pour donner une solution de concentration c' en bleu brillant.

La mesure de l'absorbance de la solution diluée permet, **par report de point** sur la droite d'étalonnage, de déterminer c' :

$$A_{631} = 0,78 \implies c' = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où

$$c = 10 \times 7,6 \cdot 10^{-6} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN...**Quel matériau de cuve choisir ?**

Plusieurs matériaux sont disponibles :

- *le plastique* : ce sont des cuves jetables qui sont adaptées pour les solutions aqueuses seulement ; les solvants organiques (acétone, dichlorométhane...) altèrent en effet le polymère. De plus, le plastique absorbe les rayonnements de longueur d'onde inférieure à environ 380 nm. Ces cuves ne peuvent donc pas être utilisées pour faire des mesures dans l'UV.
- *le verre* : ce matériau est utilisé pour étudier des solutions en solvant organique dans le domaine visible car il absorbe aussi en dessous de 380 nm.
- *le quartz* : ce matériau (coûteux) est utilisé pour étudier des solutions en solvant organique ou aqueux dans le domaine visible ou dans l'UV jusqu'à environ 220 nm.

Les cuves en verre et en quartz doivent être nettoyées à l'acétone et séchées après chaque utilisation.

Qu'est-ce qu'un spectrophotomètre bi-faisceaux ?

Outre les spectrophotomètres mono-faisceau, il existe des spectrophotomètres UV-visible bi-faisceaux. Dans l'appareil, deux logements côte à côte peuvent accueillir la cuve de « blanc » pour l'un et la cuve de solution à analyser pour l'autre. Le signal reçu par le photodétecteur est en permanence corrigé du signal du « blanc ». Ceci permet une mesure plus rapide et plus précise de l'absorbance.

Fiche n°12

Déroulement d'une synthèse

Une synthèse organique ou inorganique se déroule généralement selon un enchaînement d'étapes permettant de faire **réagir les réactifs** entre eux (parfois en présence d'un solvant et/ou d'un catalyseur), puis d'**isoler le produit d'intérêt**. Celui-ci est ensuite **caractérisé**. Sa pureté est vérifiée puis il est éventuellement **purifié** et caractérisé à nouveau.

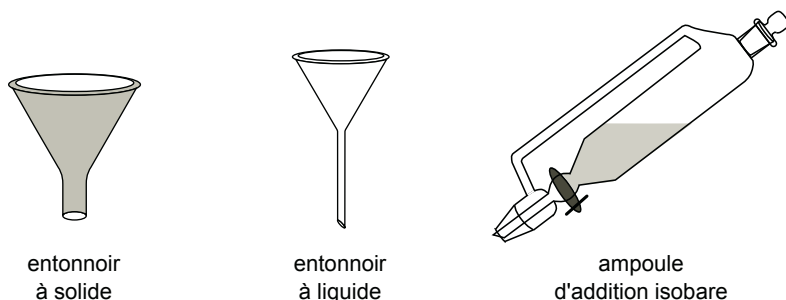
Cette fiche aborde plus particulièrement l'étape d'introduction des réactifs. Pour les étapes ultérieures le lecteur se reportera aux fiches correspondantes dont le numéro est indiqué.

Introduction des réactifs

La première étape d'une synthèse consiste toujours à mettre en présence les différents **réactifs**. La cinétique des réactions étant plus rapide en **phase liquide homogène**, un **solvant** peut être utilisé pour solubiliser les réactifs solides ou les liquides visqueux.

Les différentes substances sont ainsi introduites dans un élément de verrerie appelé **réacteur**, souvent un ballon ou un erlenmeyer. Le mélange obtenu est appelé **milieu réactionnel**.

Des entonnoirs spécifiques sont utilisés pour introduire les différents composés (voir figure ci-dessous) :



- un entonnoir en plastique à ouverture large pour les solides appelé **entonnoir à solide** ;
- un entonnoir en verre à ouverture étroite pour les liquides appelé **entonnoir à liquide**.

Les solvants organiques risquent de dissoudre le plastique de l'entonnoir.

Les liquides peuvent aussi être introduits au goutte à goutte dans un ballon à l'aide d'une **ampoule d'addition isobare** appelée aussi **ampoule de coulée isobare** (voir figure ci-dessus). La tubulure latérale permet d'assurer l'égalité des pressions de part et d'autre du robinet et donc de réaliser le goutte-à-goutte avec l'ampoule fermée.

Tableau d'engagement

En fonction de l'état physique des substances engagées, les quantités introduites dans le réacteur sont mesurées en utilisant différentes techniques :

Il est parfois nécessaire de peser les liquides (fiche 5).

- une **mesure de masse** par pesée pour les solides, en utilisant une **balance de pesée grossière** ou une **balance de précision** (fiche 5) ;
- une **mesure de volume** pour les liquides, en utilisant une **éprouvette** ou une **pipette graduée ou jaugée** (fiche 4).

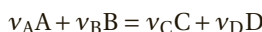
La précision de l'instrument de mesure utilisé dépend du rôle de la substance introduite :

- **un réactif en défaut** doit être introduit avec précision de sorte à pouvoir calculer le rendement de la réaction. Une balance de précision ou une pipette jaugée doivent alors être systématiquement utilisées. Les récipients de pesée et les entonnoirs doivent être rincés avec le solvant pour assurer un transfert quantitatif.
- **un réactif en excès, un solvant ou un catalyseur** peuvent être introduits moins précisément. Une balance de pesée grossière ou une pipette graduée sont alors employées. L'éprouvette graduée est généralement réservée à l'ajout du solvant.

Solvants usuels :
acétate d'éthyle
acétone
dichlorométhane
chloroforme
eau
éthanol
éther diéthylique
méthanol
tétrahydrofurane
toluène
...

Il est donc nécessaire d'identifier le rôle du composé introduit pour choisir les instruments de mesure adéquats. À cet effet, une liste des **solvants** usuellement rencontrés est donnée ci-contre. Pour les réactifs, on peut établir un **tableau d'engagement** dans lequel les quantités de matière de chacun des réactifs ainsi que le nombre d'équivalents nécessaires sont inscrits. Un tel tableau permet de différencier rapidement les réactifs en défaut de ceux introduits en excès.

Considérons la réaction suivante :



Pour chaque réactif, le tableau d'engagement précise :

- la masse à introduire (m) ;
- le volume à introduire (V) éventuellement ;
- la masse molaire (M) ;
- la densité (d) éventuellement ;
- la quantité de matière à introduire (n) ;
- le nombre d'équivalents.

La densité est définie comme le rapport de la masse volumique du liquide sur la masse volumique de l'eau liquide ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 298 K).

Un tableau d'engagement ne doit pas être confondu avec un tableau d'avancement.

$\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$							
Composés	État physique	m /g	V /mL	M /g·mol ⁻¹	d	n /mol	Équivalents
A							
B							

Le nombre d'équivalents de composé i est un nombre adimensionné calculé en faisant le quotient de sa quantité de matière n_i par la quantité de matière du réactif en défaut en tenant compte des nombres stœchiométriques dans la réaction considérée.

Ici, on suppose que A est le réactif limitant :

- le nombre d'équivalents de A est 1 par définition.
- celui de B vaut :

$$\frac{\nu_A}{\nu_B} \frac{n_B}{n_A}$$

Déroutement de la réaction

Après l'introduction des différents composés impliqués dans la réaction vient le déroulement de la réaction elle-même. Pour augmenter la vitesse des processus mis en jeu dans le réacteur, il est souvent nécessaire de **chauffer** le milieu réactionnel au **reflux du solvant** (fiche 13).

La réaction est considérée terminée quand une quantité raisonnable des réactifs en défaut a été transformée en produits. Il est donc nécessaire de suivre l'avancement de la réaction au fur et à mesure. En laboratoire de T.P., ce suivi est généralement effectué par analyse du milieu réactionnel par **chromatographie sur couche mince** (fiche 20).

Traitement du brut réactionnel

Après l'arrêt de la réaction, le milieu réactionnel contient les produits synthétisés, le solvant, le catalyseur et éventuellement les réactifs en excès (ou en défaut si la réaction n'est pas totale) et des impuretés. Cet ensemble est appelé **brut réactionnel**.

Le brut réactionnel est ensuite traité afin de séparer le produit synthétisé de l'ensemble des autres composés. En fonction de l'état physique du produit, divers traitements sont envisagés.

Le produit est en solution dans le solvant

Si après l'arrêt de la réaction, le produit d'intérêt est en solution dans le solvant avec d'autres composés, on peut soit :

- isoler le produit d'autres composés solides : on réalise une **filtration** (fiche 16) ;
- faire passer le produit (et non pas les autres composés) du solvant initial vers un autre solvant : on réalise alors une **extraction liquide/liquide** (fiche 17) ;
- faire passer les autres composés (et non pas le produit) du solvant initial vers un autre solvant : on réalise alors un **lavage** (fiche 17).

Idéalement, à la fin de cette étape, le produit est alors seul dans un solvant (généralement organique). Cette phase organique est ensuite **séchée** (fiche 18) puis le solvant est éliminé à l'aide d'un **évaporateur rotatif** (fiche 19).

À l'issue de cette étape, le produit peut être obtenu sous forme solide ou liquide (on parle souvent d'**huile**).

Parfois on fait précipiter le produit après extraction et/ou lavage.

Le produit a précipité dans le solvant

Si, lors de la réaction, le produit précipite dans le solvant, il faut **l'essorer** sur un entonnoir Büchner ou en verre fritté, le **laver** puis le **sécher** dans une **étuve** (fiche 16).

Caractérisation du produit

Une fois isolé, le produit doit être caractérisé. Diverses techniques peuvent être employées telles que la **chromatographie sur couche mince** (fiche 20), la mesure de sa **température de fusion** si le composé est solide (fiche 21) ou de son **indice de réfraction** s'il est liquide (fiche 22). Si le produit est chiral, il peut aussi être caractérisé en déterminant son **pouvoir rotatoire spécifique** grâce à un **polarimètre** (fiche 23).

Les données obtenues peuvent parfois être comparées à la littérature (Handbook, usuels de chimie, *etc.*) pour vérifier la pureté des produits synthétisés.

Par ailleurs, des **caractérisations spectroscopiques** sont aussi envisageables : UV-visible (fiche 11), IR, RMN, spectrométrie de masse... Elles permettent d'obtenir des informations structurales sur les molécules synthétisées.

Purification du produit

Parfois la caractérisation du produit indique que des impuretés sont encore présentes :

- l'analyse CCM montre plus qu'une tâche ;
- la température de fusion ou l'indice de réfraction sont différents des valeurs tabulées ;
- les données spectroscopiques montrent des signaux ne concordant pas avec ceux attendus pour le produit pur.

Il est alors nécessaire de **purifier** le produit obtenu. Plusieurs méthodes sont envisageables :

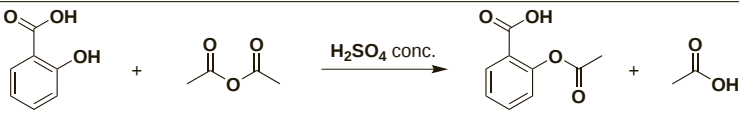
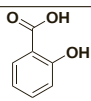
- une **recristallisation** si le produit est solide (fiche 25) ;
- une **distillation** si le produit est liquide (fiche 26) ;
- une **chromatographie sur colonne** quel que soit l'état physique du produit (fiche 24).

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Le début d'un mode opératoire de synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique) en catalyse acide est présenté ci-dessous :

- dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'une olive aimantée, introduire 5 g d'acide salicylique.
- ajouter **sous hotte** 10 mL d'anhydride acétique puis quatre gouttes d'acide sulfurique concentré.
- chauffer le milieu réactionnel 10 min avec un bain d'eau en veillant à ce que la température du bain ne dépasse pas 80 °C.

Pour choisir la verrerie adaptée pour l'introduction de chaque composé, il convient de dresser un tableau d'engagement :

							
acide salicylique		anhydride acétique		aspirine		acide acétique	
Composés	État physique	m /g	V /mL	M /g·mol ⁻¹	d	n /mmol	Éq
	solide	<u>5</u>	✗	138,1	✗	36,2	1
	liquide	✗	<u>10</u>	102,1	1,1	107,7	3
H ₂ SO ₄ , 98 %	liquide	✗	≈ <u>0,2</u>	98,1	1,8	3,7	0,1

Dans ce tableau, les nombres soulignés sont fournis par le mode opératoire. Ceux en italique sont trouvés dans la littérature (Handbook, usuels de chimie) ou sur les étiquettes des produits. Les autres sont calculés comme suit :

$$n_{\text{acide salicylique}} = \frac{m_{\text{acide salicylique}}}{M_{\text{acide salicylique}}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{acide salicylique}} = \frac{5}{138,1} = 36,2 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{d_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rho_{\text{eau}} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad \text{avec } \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1,8 \times 1 \times 0,2}{98,1} \approx 3,7 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{anhydride acétique}} = \frac{m_{\text{anhydride acétique}}}{M_{\text{anhydride acétique}}} = \frac{d_{\text{anhydride acétique}} \rho_{\text{eau}} V_{\text{anhydride acétique}}}{M_{\text{anhydride acétique}}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{anhydride acétique}} = \frac{1,1 \times 1 \times 10}{102,1} = 107,7 \text{ mmol}$$

L'acide salicylique est le réactif limitant. Le nombre d'équivalents d'anhydride acétique vaut donc :

$$\frac{n_{\text{anhydride acétique}}}{n_{\text{acide salicylique}}} = \frac{107,7}{36,2} = 3$$

De même, celui d'acide sulfurique vaut :

$$\frac{n_{\text{acide sulfurique}}}{n_{\text{acide salicylique}}} = \frac{3,7}{36,2} = 0,1$$

L'acide salicylique doit donc être introduit précisément. Pour cela, il est pesé à l'aide d'une balance de précision. Cependant, il n'est pas nécessaire de mesurer exactement 5 g du réactif limitant : introduire une masse proche des 5 g (mais connue avec précision) est possible. L'énoncé aurait pu préciser que la quantité d'acide salicylique introduite doit être « précisément environ » de 5 g.

L'anhydride acétique est un réactif en excès. Dans cette synthèse, il joue aussi le rôle de solvant et doit donc être utilisé pour rincer la soucoupe de pesée utilisée pour mesurer la masse d'acide salicylique. Il peut être introduit avec une éprouvette graduée ou une pipette graduée. *A contrario* mesurer son volume à l'aide d'une pipette jaugée est inutile.

Enfin, le catalyseur acide sulfurique est introduit en quantité substœchiométrique : son volume doit être ajouté avec une pipette Pasteur.

Fiche n°13

Chauffage à reflux

La température est un **facteur cinétique** : la vitesse des réactions augmente avec la température d'après la loi d'Arrhénius. Lors d'une synthèse, le milieu réactionnel (contenant le solvant, les réactifs et le catalyseur) est souvent **chauffé**. En outre, le chauffage permet généralement d'**accroître la solubilité** des composés dans le solvant.

Ainsi, **afin de ne pas perdre de matière**, on utilise un montage permettant un **chauffage à reflux**.

Principe de la technique

Lors du chauffage du milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évaporent. Boucher simplement le ballon engendrerait une surpression à l'intérieur et donc un risque d'explosion. Le ballon est surmonté d'un **réfrigérant à eau** qui est une pièce de verrerie **ouverte** dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau continue. Les vapeurs s'y **condensent** et le liquide retombe au goutte à goutte dans le milieu réactionnel : il s'agit d'un **chauffage « à reflux »**.

La température du milieu réactionnel ne peut pas excéder la température d'ébullition du solvant. Ce dernier est choisi en fonction de la solubilité des réactifs et de la température à atteindre : sa température d'ébullition doit être assez élevée pour permettre d'accélérer suffisamment la réaction sans dégrader les composés dissous.

UN PEU D'HISTOIRE

Svante Arrhénius est un chimiste suédois (1859–1927) ayant notamment étudié l'électrochimie. Il s'est également intéressé à l'effet du dioxyde de carbone sur la température de l'atmosphère. En 1889, il énonce la loi qui porte son nom en étudiant la réaction d'épimérisation des sucres.

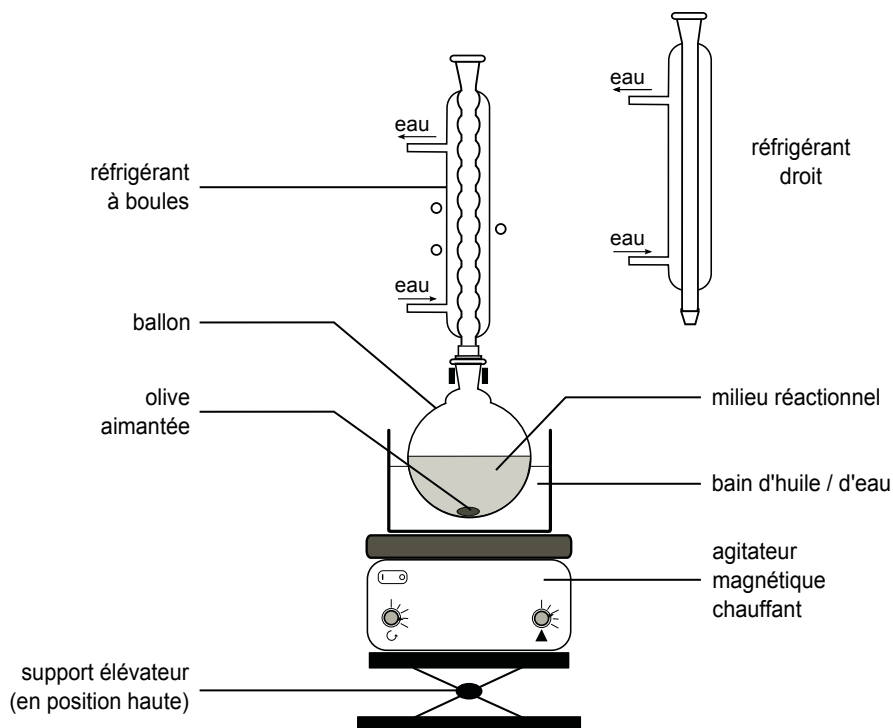
Il existe aussi des réfrigérants à air constitués d'un tube fin et vertical sur lequel les vapeurs se condensent. Cette méthode est cependant moins efficace.

Solvant	Formule chimique	T _{éb} /°C
Éther diéthylique	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	35
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	40
Acétone	CH ₃ COCH ₃	56
Chloroforme	CHCl ₃	62
Méthanol	CH ₃ OH	65
Tétrachlorure de carbone	CCl ₄	77
Acétate d'éthyle	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	79
Cyclohexane	(CH ₂) ₆	81
Eau	H ₂ O	100
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	110
Diméthylformamide	(CH ₃) ₂ NCHO	153
Diméthylsulfoxyde	CH ₃ SOCH ₃	189

Températures d'ébullition de solvants usuels à P° = 1 bar.

Dispositif expérimental

Le montage nécessaire à l'établissement d'un chauffage à reflux est schématisé ci-dessous :



Montage de chauffage à reflux. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches.

Il contient les éléments suivants :

Il existe des réfrigérants droits et des réfrigérants à boules. Ces derniers sont privilégiés afin d'avoir une plus grande surface de contact entre la vapeur et les parois et donc un refroidissement plus efficace.

Il y a toujours des pertes thermiques entre la plaque chauffante et le milieu réactionnel. La température de la plaque est donc réglée à environ 30 °C de plus que la température souhaitée dans le milieu.

- **réfrigérant à eau** : maintenu **vertical** par une pince **trois-doigts** (pour que le système ne bascule pas) qui est laissée **non serrée (lâche)** pour éviter de provoquer des tensions mécaniques au niveau du rodage. L'arrivée d'eau se fait toujours **par le bas du réfrigérant**.
- **système de chauffage** : un **agitateur magnétique chauffant** (ou plaque chauffante) est souvent utilisé. Il est surmonté d'un **bain d'eau** lorsque le milieu réactionnel est chauffé en dessous de 80 °C, ou d'un **bain d'huile de silicone** qui peut être chauffé jusqu'à 300 °C. Le bain permet un chauffage homogène et l'agitation permanente dans le ballon règle l'ébullition en empêchant les phénomènes de retard à l'ébullition. Il est aussi possible d'utiliser un **chauffe-ballon** ; l'agitation est alors assurée par des grains de pierre ponce introduits dans le ballon (**à froid**).
- **support élévateur (ou boy)** : en cas d'emballement, il permet de **baisser rapidement** le système de chauffage pour que le milieu réactionnel ne soit plus en contact avec la source de chaleur. Il est plus facile de baisser le système de chauffage que de monter l'ensemble ballon/réfrigérant.

Sécurité

- **Ne jamais boucher le réfrigérant** (en particulier avec un thermomètre) : cela provoquerait une surpression dans le système.
- Allumer la circulation d'eau **avant la mise en route du chauffage** pour éviter, en cas de fuites, des projections brûlantes (bain d'huile) ou des court-circuits électriques (chauffe-ballon).
- Ne pas laisser les tuyaux en caoutchouc du réfrigérant en contact avec la plaque chauffante car ils risquent de fondre.
- Ne pas porter de gants près de la plaque chauffante.
- S'assurer que le système de chauffage peut être entièrement enlevé, en baissant le support élévateur, sans toucher au montage.

Mise en œuvre pratique

Un montage de chauffage à reflux doit être positionné dans un endroit **dégagé et à proximité d'une arrivée d'eau** pour alimenter facilement le réfrigérant.

1. Dans un ballon posé sur un valet, introduire les réactifs, le solvant de la réaction ainsi qu'une olive aimantée.
2. Commencer le montage en **fixant fermement** le ballon avec une pince plate à deux doigts au niveau du col rodé central, **suffisamment haut** pour que la verrerie ne touche pas le système de chauffage.
3. Graisser le rodage du réfrigérant et connecter les tuyaux au robinet de façon à ce que l'eau arrive **par le bas** du réfrigérant. Le placer sur le ballon en le maintenant par une pince trois doigts **lâche** (non serrée). Alimenter le réfrigérant avec un faible débit d'eau.
4. Placer un agitateur magnétique chauffant sur un support élévateur et installer un système de chauffage.
5. Allumer le chauffage et monter le support élévateur. Démarrer l'agitation.
6. Régler le chauffage pour être au reflux du solvant. **Sécurité** : les vapeurs produites ne doivent pas dépasser **le tiers** du réfrigérant.
7. Lorsque la réaction est terminée, abaisser le système de chauffage, arrêter l'agitation et éteindre le chauffage.
8. Quand le ballon est **à température ambiante**, fermer le robinet d'eau, remonter le réfrigérant en l'attachant avec la pince trois-doigts et récupérer le ballon pour les traitements ultérieurs. **Sécurité** : si l'arrêt de la circulation d'eau se fait lorsque le milieu réactionnel est encore chaud, des vapeurs risquent de s'échapper.

Un fort débit n'est pas nécessaire pour assurer la circulation d'eau et risquerait de provoquer des fuites.

Si un bain est utilisé, le niveau d'huile ou d'eau doit être légèrement **en dessous** du niveau du solvant dans le ballon. Dans le cas contraire, les parois du ballon au-dessus du milieu réactionnel peuvent être à une température élevée, ce qui risque de dégrader des composés qui y sont projetés.

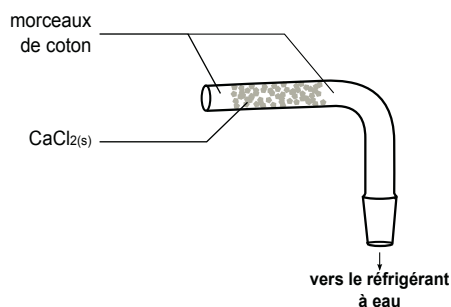
Que veut dire « chauffer au reflux du solvant pendant 10 minutes » ?

Lorsqu'un mode opératoire précise de chauffer au reflux du solvant pendant 10 minutes, il faut compter les 10 minutes à partir du moment où le solvant est au reflux et non pas à partir du moment où le système de chauffage est mis en marche.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment mener une réaction à l'abri de l'air ?

Certaines réactions sont sensibles à l'air (dioxygène, dioxyde de carbone ou vapeur d'eau). C'est le cas par exemple des synthèses d'organomagnésiens mixtes. Afin d'éliminer l'air dans le montage, le système peut être soumis à un courant de gaz inerte tel que le diazote ou l'argon (plus efficace mais plus cher). Si seule l'eau présente dans l'air est à éviter, une **garde** remplie d'un desséchant tel que le **chlorure de calcium anhydre** ($\text{CaCl}_{2(s)}$) placée en haut du réfrigérant peut être utilisée. Il s'agit d'un tube de verre contenant le desséchant qui absorbe les molécules d'eau.



Garde à chlorure de calcium anhydre.

Et si le milieu réactionnel n'est pas chauffé ?

Si la réaction ne nécessite pas de chauffage, l'utilisation du réfrigérant n'est *a priori* pas utile. Cependant, certaines réactions sont **exothermiques** : elles libèrent de l'énergie ce qui peut conduire à la vaporisation du solvant. Afin de ne pas perdre de matière, un montage à reflux est alors nécessaire.

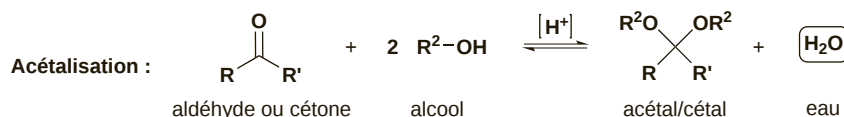
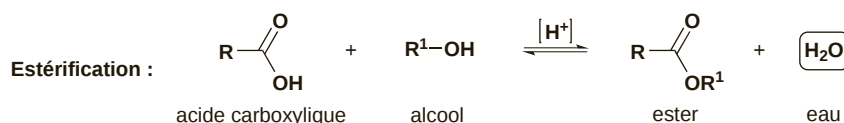
Pourquoi graisser les rodages ?

La graisse assure une bonne étanchéité du montage et permet de retirer plus facilement les éléments de verrerie lors du démontage. Cependant, si trop de graisse est appliquée, elle risque de souiller le milieu réactionnel. Pour éviter cela, un trait vertical de graisse est déposé sur la partie mâle du rodage. La rotation de la verrerie lors de l'emboîtement de la partie femelle permet de la répartir uniformément.

Fiche n°14

Appareil de Dean-Stark

Les réactions d'**estérification** et d'**acétalisation** sont communément rencontrées en synthèse organique. Ce sont des réactions **équilibrées**, souvent réalisées en catalyse acide, et qui conduisent à la formation d'**eau comme produit secondaire**.



UN PEU D'HISTOIRE

En 1920, les américains Ernest W. Dean et David D. Stark mettent au point un procédé permettant l'extraction d'eau d'un milieu réactionnel. En utilisant cette méthode, ils ont déterminé la quantité d'eau contenue dans le pétrole.

Pour améliorer le rendement, un **déplacement d'équilibre** par **retrait d'eau** est envisageable. L'appareil de Dean-Stark permet de réaliser ce déplacement par distillation d'un mélange de liquides **non miscibles** :

- **l'eau formée** au cours de la réaction ;
- **le solvant** de la réaction.

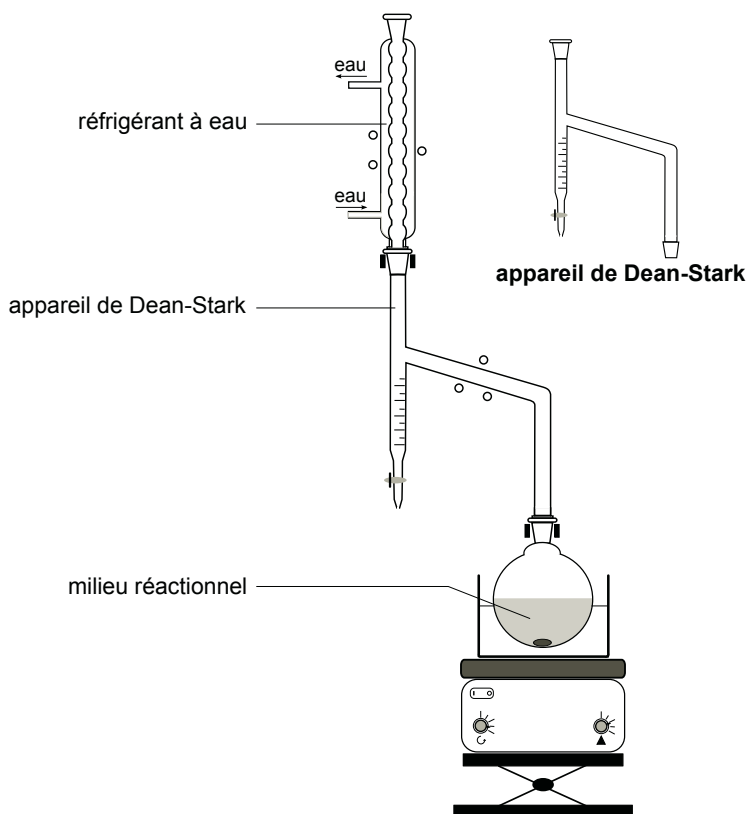
Le choix du solvant est donc primordial ; il fait partie intégrante du bon déroulement de l'opération. Des solvants **moins denses** que l'eau comme le toluène ou le cyclohexane sont utilisés : ceci a son importance dans la géométrie de l'appareil de Dean-Stark.

Solvant	Température d'ébullition /°C	Densité (à 20 °C)
Toluène	110	0,87
Cyclohexane	81	0,78

Dispositif expérimental

Trois pièces de verrerie sont utilisées :

- **un ballon où se déroule la réaction** : un chauffe-ballon ou un bain d'huile permet le chauffage du milieu réactionnel ;
- **un appareil de Dean-Stark** : une partie oblique fait le lien entre le ballon et un tube gradué ;
- **un réfrigérant à eau** : il permet de condenser les vapeurs. Le liquide formé retombe dans le tube gradué.



Montage de Dean-Stark. — : Fixations fermes. o : Fixations lâches.

Principe de la technique

Illustrons le principe d'un montage mettant en jeu un appareil de Dean-Stark sur la réaction d'acétalisation suivante :



Réaction d'acétalisation par l'éthane-1,2-diol ayant pour but de protéger une fonction carbonyle.

L'eau et le solvant de la réaction (le toluène) ne sont pas miscibles à l'état liquide : leur diagramme binaire liquide-vapeur schématisé ci-après présente un hétéroazéotrope, figuré par le point H.

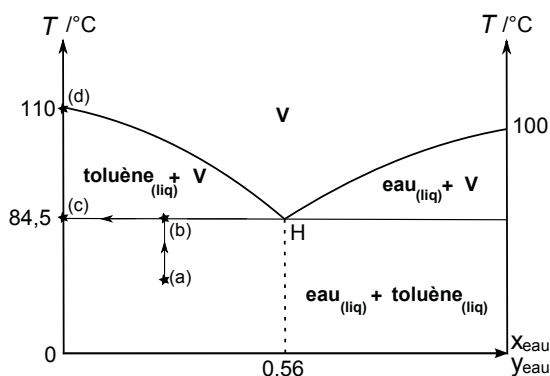
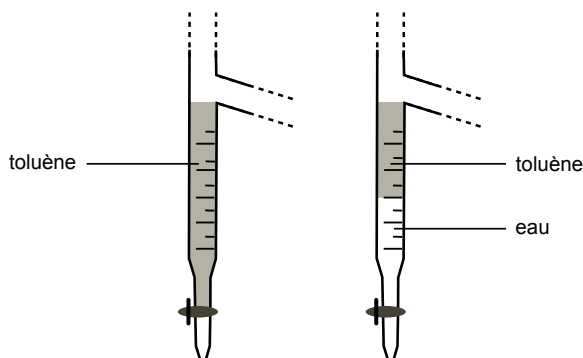


Diagramme binaire liquide-vapeur eau/toluène sous 1 bar, où x_{eau} représente la fraction molaire en eau dans la phase liquide et y_{eau} dans la phase vapeur (notée V).

Préparation

Les réactifs, le catalyseur (l'acide paratoluène sulfonique noté APTS) et le toluène sont placés dans le ballon. Le montage présenté précédemment est réalisé et le tube gradué est rempli de toluène jusqu'à affleurement du tube oblique (voir schéma ci-dessous). Le milieu réactionnel est ensuite porté au reflux.



À gauche : tube gradué en début de réaction. À droite : tube gradué en fin de réaction, après démixtion.

Déroulement

Dès l'apparition des premières traces d'eau dans le milieu réactionnel, le ballon contient un système biphasé liquide (point (a)) tel que $x_{\text{eau}}^{(a)} < 0,56$. L'ébullition débute lorsque $T = T_H = 84,5^\circ\text{C}$ (point (b)) avec formation d'une phase vapeur à la composition $y_{\text{eau}} = y_{\text{eau}}^H = 0,56$ (composition de l'hétéroazéotrope H).

Cette vapeur, plus riche en eau que la phase liquide (car $y_{\text{eau}}^H > x_{\text{eau}}^{(a)}$), monte dans l'appareil puis est condensée par le réfrigérant à eau et retombe dans le tube gradué.

L'eau (plus dense que le toluène) tombe au fond du tube gradué, entraînant la coulée du trop-plein de toluène vers le ballon. Le solvant est ainsi recyclé et le volume du milieu réactionnel reste globalement constant.

Le toluène est le solvant de la réaction. Il se trouve donc en large excès par rapport à l'eau.

Certains appareils de Dean-Stark peuvent accueillir un thermomètre à la verticale du ballon, qui permet de contrôler la température des vapeurs et de repérer le « saut » de température.

Par conséquent, la quantité d'eau dans le ballon diminue jusqu'à tendre vers zéro (point (c)) : l'eau est éliminée au fur et à mesure qu'elle est produite par la réaction, rendant cette dernière totale.

Une fois la réaction terminée, la totalité de l'eau se trouve dans le tube gradué. Dans le ballon, la température passe de 85,4 °C à 110 °C (point (d)) : du toluène seul est vaporisé. L'acétal formé se trouvant dans le ballon peut alors être extrait et purifié.

Quantité d'eau extraite

Attention : si le solvant ou les réactifs ne sont pas anhydres, le volume d'eau recueilli sera supérieur au volume théorique.

Suite à la démixtion de l'eau et du toluène, l'avancement de la réaction pourrait être déterminé par simple lecture du volume d'eau dans le tube gradué.

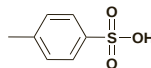
POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment accélérer l'opération ?

Pour éviter que les vapeurs ne se condensent avant d'atteindre le réfrigérant à eau, l'appareil peut être calorifugé en l'enveloppant dans du coton et du papier aluminium.

Pourquoi l'APTS ?

Contrairement aux acides aqueux (comme l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide sulfurique H₂SO₄), l'acide paratoluène sulfonique est une source organique de protons H⁺ qui n'introduit pas d'eau dans le milieu réactionnel.



Formule de l'APTS.

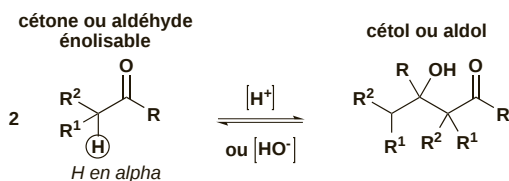
D'autres solvants plus « verts » ?

Depuis des décennies, le toluène est utilisé pour déterminer la teneur en eau des aliments. Mais sa toxicité a conduit au développement de distillations basées sur des solvants « verts » comme le (+)-limonène, formant un hétéroazéotrope avec l'eau tel que $T_H = 97,4$ °C.

Fiche n°15

Appareil de Soxhlet

Les réactions d'**aldolisation** et de **cétolisation** sont des réactions équilibrées. Dans le cas de la **cétolisation**, l'équilibre est défavorable au produit (cétol).



UN PEU D'HISTOIRE

En 1879, le chimiste allemand Franz Ritter Von Soxhlet invente l'appareil portant son nom. Il lui a permis d'être pionnier dans le dosage des lipides contenus dans les aliments (voir « Pour aller plus loin »).

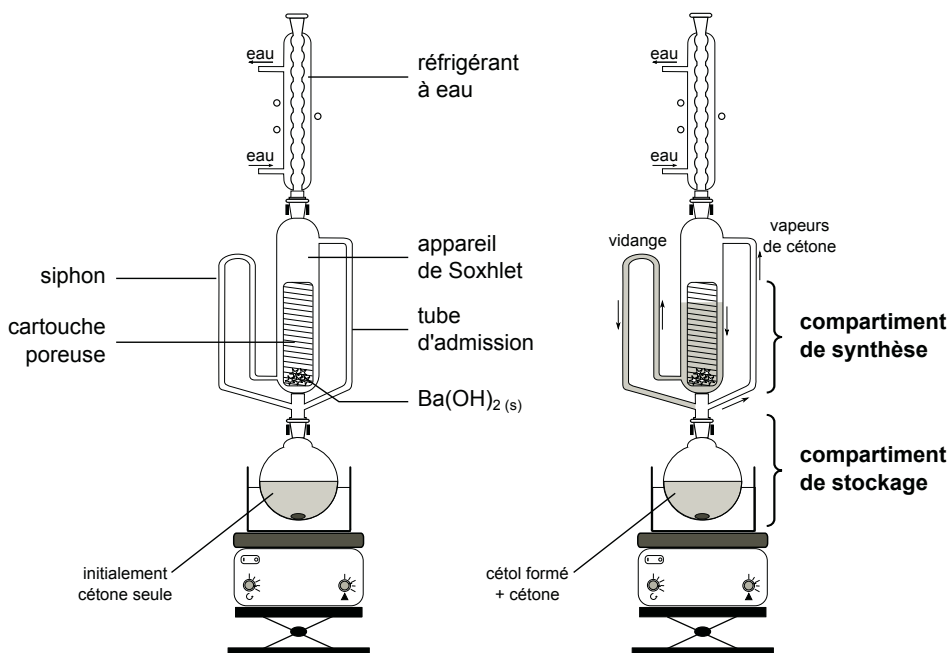
L'**appareil de Soxhlet**, utilisé sous catalyse basique hétérogène, permet de **déplacer l'équilibre** dans le sens direct en isolant le **compartiment de synthèse** du cétol de son **compartiment de stockage**.

On appelle catalyse hétérogène une catalyse ayant lieu à l'interface de deux phases. Ici le catalyseur est solide et le réactif liquide.

Principe de la technique

Dispositif expérimental

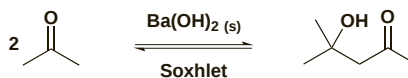
L'appareil de Soxhlet est une pièce de verrerie s'insérant dans le montage de la figure ci-dessous :



À gauche : schéma du montage utilisant un appareil de Soxhlet. À droite : principe de fonctionnement. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches.

Déroulement

Illustrons son fonctionnement sur la réaction de céto-lisation suivante :



L'hydroxyde de baryum $\text{Ba(OH)}_2 \text{ (s)}$ (catalyseur solide basique) est placé dans la **cartouche poreuse** disposée dans le corps de l'appareil de Soxhlet : c'est le **compartiment de synthèse**. La propanone (réactif) est introduite dans le ballon : c'est le **compartiment de stockage**.

Un bain d'huile vaporise la propanone dont les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant et **retombent dans le corps central** de l'appareil au contact de l'hydroxyde de baryum : **c'est là que la réaction de céto-lisation a lieu**.

Lorsque le volume du milieu réactionnel, alimenté en continu en propanone par le reflux, est suffisamment important, le siphon assure la **vidange** du compartiment de synthèse vers le ballon. L'hydroxyde de baryum étant **insoluble** dans la propanone et dans le céto-l, **seuls le céto-l formé et la propanone n'ayant pas réagi sont entraînés vers le ballon**.

La céto-lisation a donc uniquement lieu dans le compartiment de synthèse et l'absence de base dans le ballon empêche la **réto-céto-lisation** du céto-l.

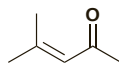
Lors des cycles ultérieurs, étant donnée la différence entre la température d'ébullition de la propanone (56 °C sous 1 bar) et du céto-l (164 °C sous 1 bar), une température de chauffage intermédiaire permet de vaporiser uniquement le réactif qui se trouve recyclé *via* le tube d'admission vers le compartiment de synthèse. Le ballon, lieu de stockage du produit, s'enrichit donc en céto-l et s'appauvrit en céto-ne.

La réto-céto-lisation est la réaction inverse de la céto-lisation transformant le céto-l en propanone.

POUR ALLER PLUS LOIN...

S'arrête-t-on au céto-l ?

Les réactions d'aldolisation et de céto-lisation sont souvent suivies d'une crotonisation : on parle alors de condensation aldolique. Ici, l' α -énone ci-dessous est obtenue à partir du céto-l. Une CCM peut montrer la présence de deux produits.



4-méthylpent-3-én-2-one

D'autres applications ?

L'appareil de Soxhlet est également qualifié « d'extracteur » car il est utilisé pour la réalisation d'extractions solide-liquide, lors desquelles une molécule d'intérêt présente dans un solide est extraite par un solvant. Dans le cas de substances naturelles contenues dans les plantes, les feuilles ou les fleurs réduites en poudre sont placées dans la cartouche et du solvant constamment distillé assure la solubilisation et le passage des molécules recherchées dans le ballon inférieur (ex : extraction de la caféine des feuilles de thé).

Le terme « condensation » fait référence à la perte d'une petite molécule lors de la réaction. Il y a en effet perte d'une molécule d'eau suite à la crotonisation.

Fiche n°16

Filtration et essorage

La filtration et l'essorage sont des techniques utilisées en chimie organique pour séparer une **phase solide** et une **phase liquide**. En effet, à l'issue d'une synthèse, le produit d'intérêt peut être sous forme d'un solide dispersé dans le solvant de réaction ; l'opération qui consiste à l'isoler est appelée **essorage**. Au contraire, le produit de la réaction peut être en solution tandis que des réactifs en excès, des produits secondaires ou des impuretés sont sous forme solide ; l'opération qui consiste à récupérer la phase liquide est appelée **filtration** et le liquide obtenu **filtrat**.

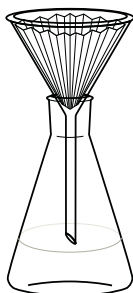
Ces deux techniques diffèrent uniquement par la **nature de la phase** à isoler, mais reposent sur le même principe.

UN PEU D'HISTOIRE

L'entonnoir Büchner a été inventé par l'industriel chimiste allemand Ernst Wilhelm Büchner (1850-1925).

Principe de la technique

La filtration peut s'effectuer simplement **par gravité** en utilisant un entonnoir muni d'un **papier filtre plissé**.



Montage de filtration par gravité.

Cette méthode est généralement lente et ne permet pas une séparation optimale du solide et du liquide. Pour pallier ces inconvénients, une filtration **sous vide** est souvent utilisée. L'aspiration du liquide est alors assurée par une **trompe à eau** ou par une **pompe**.

Un trompe à eau permet de diminuer la pression jusqu'à la pression de vapeur saturante de l'eau soit environ 30 mbar à 25 °C. Pour descendre plus bas en pression, il est nécessaire d'utiliser une pompe.

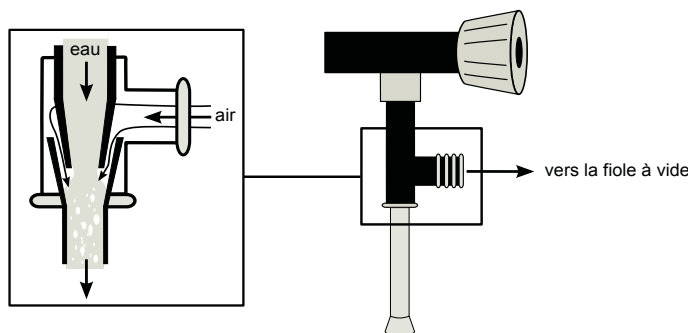
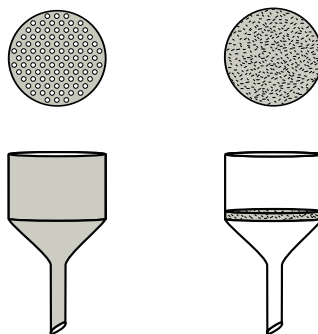


Schéma d'une trompe à eau et principe de fonctionnement par effet Venturi.

La filtration sous vide s'effectue souvent à l'aide d'un **entonnoir Büchner** sur lequel est disposé un **papier filtre**. Il s'agit d'un entonnoir en porcelaine ou en plastique dont le fond est troué à la manière d'un tamis.

Dans le cas des entonnoirs en verre fritté, l'agglomération de poudre de verre de granulométrie définie permet de disposer de différentes porosités. Les interstices obtenus sont irréguliers ce qui donne une porosité moyenne codifiée de 1 à 5. Lorsque le chiffre augmente, la porosité diminue : le chiffre 4 correspond à des pores de diamètre compris entre 10 et 16 μm contre 40 et 100 μm pour le chiffre 2.

Parfois le solide est constitué de particules trop fines qui risquent de passer à travers le filtre. Un **entonnoir en verre fritté**, sur lequel est versé **directement** le mélange, peut alors être utilisé. Différentes porosités de verre fritté existent, il convient de choisir celle adaptée à la taille des particules de solide à filtrer.



À gauche : entonnoir Büchner (sans le filtre). À droite : entonnoir en verre fritté. Vues de dessus (haut) et de profil (bas).

La filtration ou l'essorage sont suivis d'un **lavage** du solide par un solvant adapté pour entraîner le liquide restant sans solubiliser le solide. Les solvants de lavage sont **refroidis** afin de diminuer la solubilité du solide.

Dispositif expérimental

L'entonnoir Büchner ou l'entonnoir en verre fritté est placé sur une **fiolle à vide fermement attachée** à l'aide d'une pince trois-doigts. Un **cône en caoutchouc** assure l'étanchéité entre les deux pièces. La fiolle est reliée au système d'aspiration (trompe à eau ou pompe) par un tuyau semi-rigide.

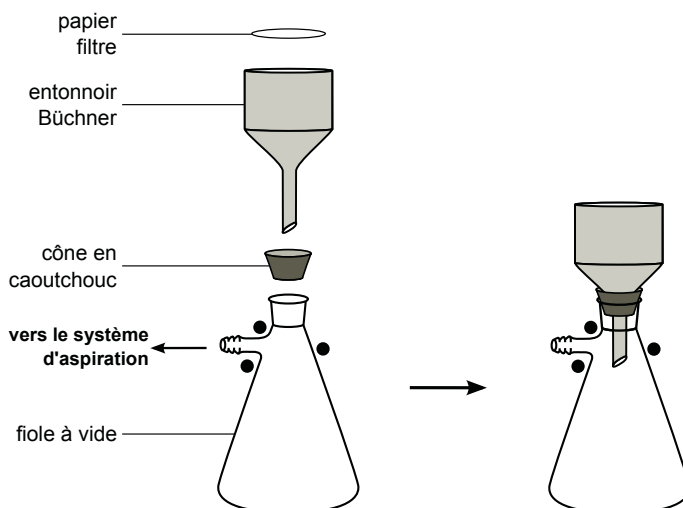


Schéma d'un montage d'essorage ou de filtration sous vide.

• : Fixations fermes.

Mise en œuvre pratique

La technique est présentée dans le cas d'un entonnoir Büchner et d'une trompe à eau mais peut être facilement adaptée au cas d'un entonnoir en verre fritté et d'une pompe.

Filtration/essorage

1. **Fixer fermement** la fiole à vide à l'aide d'une pince trois-doigts, déposer un cône en caoutchouc de taille adaptée et mettre en place l'entonnoir Büchner.
2. Découper un disque de papier filtre de **taille adéquate** et le placer dans l'entonnoir Büchner.
3. **Humidifier** le papier filtre avec un peu de solvant afin qu'il adhère correctement à la paroi de l'entonnoir. Cette étape est nécessaire pour que le solide ne passe pas entre le papier filtre et la paroi.
4. Relier le tuyau de la trompe à eau à la fiole à vide.
5. Verser le mélange dans l'entonnoir. Ouvrir le robinet d'eau avec un dé-bit assez fort et **ne plus y toucher**.
6. **Rincer le ballon** avec du solvant de façon à récupérer tout le solide.

Si la fiole à vide n'est pas correctement fixée, l'ensemble peut basculer lors de la connexion du tuyau semi-rigide ou de la mise en route du système d'aspiration.

Vérifier que la fiole à vide n'est pas remplie au-delà des 2/3.

Avant de verser le brut réactionnel, veiller à retirer le barreau aimanté du ballon à l'aide d'une tige aimantée et à le rincer au-dessus de l'entonnoir Büchner avec le solvant.

Si le filtrat est **trouble**, une partie du solide a pu traverser le papier filtre. Il faut alors recommencer la filtration en utilisant un entonnoir en verre fritté de faible porosité.

Lavage

1. Couper l'aspiration **en déconnectant le tuyau de la fiole à vide sans couper l'eau**. Ajouter assez de solvant de lavage de façon à recouvrir le solide. Casser les agrégats de solide avec une baguette de verre ou une spatule pour que tout le solide soit en contact avec le solvant de lavage. Cette opération est appelée **trituration**.
2. Raccorder à nouveau le tuyau de la trompe à eau et la fiole à vide afin d'aspirer le liquide. Si nécessaire, répéter l'opération de lavage.
3. Dans le cas d'un essorage, laisser le système d'aspiration en marche 5 à 10 minutes afin de sécher au maximum le solide.
4. Déconnecter le tuyau et la fiole à vide **puis** fermer enfin le robinet d'eau. En effet, si le robinet d'eau est fermé sans déconnecter préalablement le tuyau et la fiole, la dépression peut entraîner des « **retours d'eau** » qui souillent le filtrat.
5. Dans le cas d'un essorage, récupérer le solide dans une **coupelle tarée** et le sécher éventuellement à l'**étuve**. Dans le cas d'une filtration, récupérer le filtrat dans un **ballon rodé taré** et éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (fiche 19).

Prendre garde à ne pas déchirer le papier filtre lors de la trituration.

Il est possible de couvrir l'entonnoir pour améliorer l'efficacité de l'aspiration.

Afin d'éviter les « retours d'eau », une fiole de garde ou un robinet peuvent éventuellement être intercalés entre la fiole à vide et la trompe à eau. L'aspiration peut ainsi être coupée sans toucher au montage.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Étudions la synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique) par estérification de l'acide salicylique par un excès d'anhydride acétique, catalysée par de l'acide sulfurique (H_2SO_4).



À l'issue de la synthèse, de l'eau glacée est ajoutée au milieu réactionnel. L'aspirine précipite alors sous forme de cristaux blancs et l'anhydride acétique restant est hydrolysé en acide acétique. Le traitement du brut réactionnel nécessite de suivre les étapes ci-dessous :

- Essorer le solide sous vide sur un entonnoir Büchner. *Le solide est ici le produit à isoler.*
- Laver deux fois le solide avec de l'eau glacée. *L'eau glacée entraîne les traces d'acide acétique et d'acide sulfurique sans dissoudre l'aspirine. Cette dernière est peu soluble dans l'eau de par la forte hydrophobie du noyau aromatique et la transformation de l'alcool en ester.*
- Récupérer le solide dans un verre de montre et le sécher dans une étuve à 100 °C. *Il faut régler la température de l'étuve afin qu'elle soit inférieure à la température de fusion du solide.*

Le solide sec est ensuite caractérisé par CCM ou par mesure de sa température de fusion (fiches 20 et 21) et éventuellement purifié.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Que faire si les particules de solide sont trop fines ?

De fines particules de solide peuvent boucher les pores du filtre. Pour remédier à cela, de la **célite** peut être utilisée. Il s'agit d'une poudre blanche très fine composée essentiellement de silice qui provient de la calcination de micro-algues appelées diatomées. La célite est déposée sur le papier filtre ou le verre fritté puis humidifié par du solvant. Le liquide est ensuite aspiré pour obtenir une couche compacte de célite de 3 à 4 cm. Lors de la filtration, les particules de solide sont alors retenues sur la célite. Cette opération est impossible dans le cas d'un essorage car le solide est mêlé à la célite et l'ensemble est jeté à la fin de l'expérience.

Fiche n°17

Extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide est une technique largement utilisée en chimie organique. Elle intervient à l'issue d'une synthèse pour traiter un brut réactionnel liquide, c'est-à-dire un mélange contenant le produit de la réaction, les produits secondaires, les réactifs en excès, les impuretés et le solvant. Le but de la manipulation est d'**isoler le produit d'intérêt** en le faisant passer dans une phase liquide organique ou aqueuse. On utilise pour cela une pièce de verrerie particulière : **l'ampoule à décanter**.

Principe de la technique

L'extraction liquide/liquide repose sur la différence d'affinité d'un produit d'intérêt A entre deux phases liquides non miscibles de densité différente : une **phase organique** et une **phase aqueuse**.

La répartition du produit entre ces deux phases est décrite par un équilibre de partage :



caractérisé par une constante thermodynamique, le **coefficient de partage** :

$$K = \frac{[A_{org}]_{\text{éq}}}{[A_{aq}]_{\text{éq}}}$$

où $[A_{org}]_{\text{éq}}$ et $[A_{aq}]_{\text{éq}}$ sont respectivement les concentrations de A dans la phase organique et dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Solvant d'extraction

Lorsque que l'on cherche à **faire passer un composé** d'une phase aqueuse vers une phase organique, le solvant d'extraction est choisi de façon à optimiser son affinité avec le produit (polarité et proticité).

Lorsque les deux solvants sont mis en contact dans l'ampoule à décanter, il est nécessaire d'agiter l'ampoule afin d'augmenter la surface de contact entre les deux phases, ce qui facilite le passage des produits d'une phase à une autre. Les deux solvants sont ensuite séparés par **décantation**. La position relative des phases dans l'ampoule dépend de la **densité relative** des solvants :

- dans la majorité des cas, les solvants organiques sont **moins denses que l'eau** ($d < 1$) : la phase organique est située **au-dessus** de la phase aqueuse ;
- dans le cas des solvants organiques chlorés, **plus denses que l'eau** ($d > 1$) : la phase organique est située **en-dessous** de la phase aqueuse.

Il est possible de faire l'opération inverse : extraire un produit A d'une phase organique vers une phase aqueuse.

La densité est définie comme le rapport de la masse volumique du liquide sur la masse volumique de l'eau liquide ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 298 K).

Solvant	diéthyléther	cyclohexane	acétate d'éthyle
Densité	0,71	0,78	0,92
Solvant	eau	dichlorométhane	chloroforme
Densité	1,00	1,34	1,48

Quelques densités de solvants sous 1 bar et à 298 K.

Lavage

Généralement, les phases organiques réunies sont lavées par un solvant aqueux afin d'en éliminer certaines impuretés (traces d'acides, de sels...). Le produit d'intérêt reste alors dans la phase organique : **il ne change pas de phase** durant cette opération **contrairement à l'extraction**.

Dans le cas d'impuretés acides ou basiques, le pH de la solution aqueuse utilisée pour le lavage doit être judicieusement choisi de sorte à ioniser les impuretés pour les faire passer plus facilement dans la phase aqueuse.

Relargage

Attention, l'ajout de sels augmente la densité de la phase aqueuse. Lorsque du dichlorométhane est utilisé, la phase aqueuse peut se trouver en-dessous de la phase organique.

Un sel (très souvent du **chlorure de sodium** $\text{NaCl}_{(s)}$) peut être ajouté à la phase aqueuse, ce qui modifie l'équilibre de partage. Cette étape, appelée **relargage**, permet de mobiliser les molécules d'eau encore piégées dans la phase organique (déshydratation de la phase organique) et de **diminuer la solubilité** du produit d'intérêt dans la phase aqueuse.

Mise en œuvre pratique

Veiller à prendre une ampoule de volume adapté aux volumes de solvants d'extraction utilisés.

L'ampoule à décanter est posée sur un anneau métallique fermement fixé, en position assez haute pour placer et retirer facilement un erlenmeyer en-dessous du robinet.

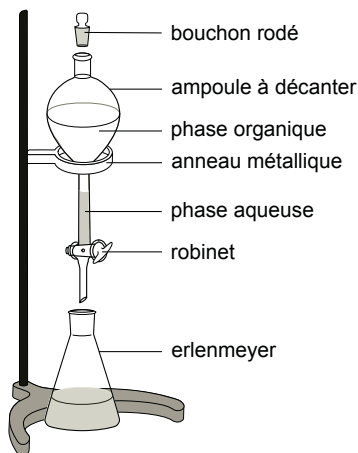


Schéma du montage utilisé lors d'une extraction liquide/liquide ou d'un lavage. Ici la phase organique est moins dense que la phase aqueuse.

S'assurer que le robinet est fermé et toujours placer un erlenmeyer en-dessous en cas de fuite de l'ampoule.

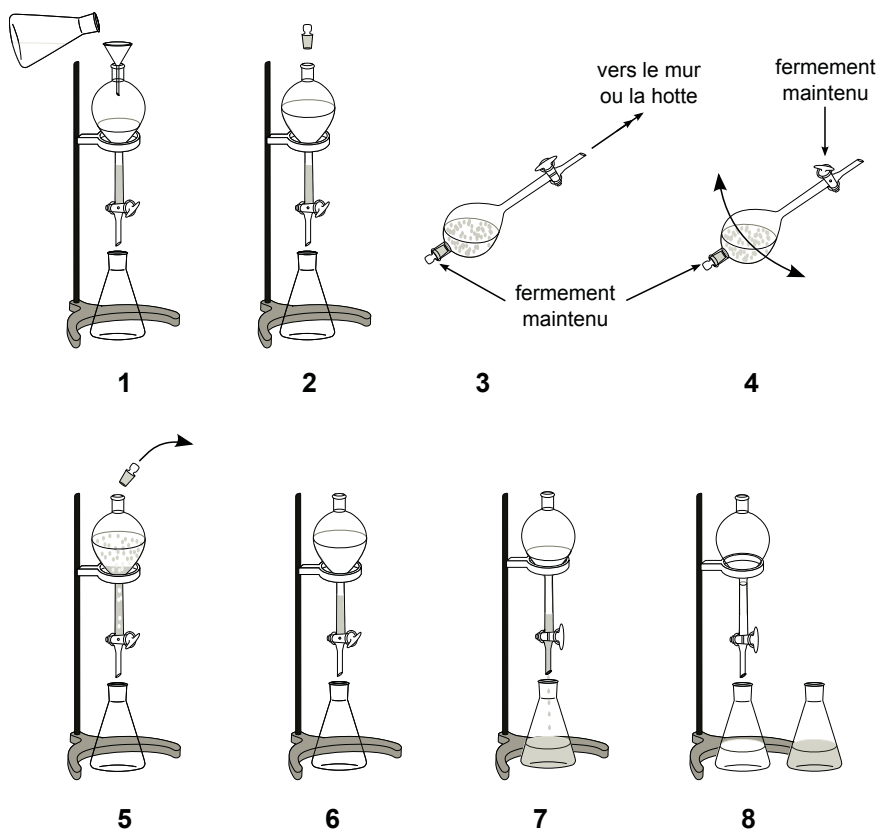
1. Verser le brut réactionnel puis le solvant d'extraction dans l'ampoule à l'aide d'un **entonnoir en verre** afin d'éviter de déposer du liquide sur les parois rodées (ce qui risque de bloquer le bouchon). Ne pas remplir l'ampoule **au-delà des deux tiers** de son volume.
2. Boucher l'ampoule, la retirer de son support et la tenir par une main au niveau du bouchon, l'autre main étant placée au niveau du robinet.

3. Retourner l'ampoule lentement et **ouvrir le robinet** pour effectuer un premier **dégazage**. **Sécurité** : le robinet doit être dirigé vers une **zone inoccupée** comme le fond d'une hotte, car le dégazage peut être violent et provoquer des projections de liquide.
4. Fermer ensuite le robinet, agiter **vigoureusement** l'ampoule et dégazer de nouveau. Cette opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gaz libéré.
5. Replacer l'ampoule sur l'anneau et **retirer le bouchon**.
6. Attendre que les deux phases se séparent par **décantation**.
7. Lorsque la limite entre les phases est nette, ouvrir le robinet et collecter la première phase dans un erlenmeyer étiqueté.
8. Collecter la seconde phase dans un autre erlenmeyer **étiqueté**.

Ne pas jeter le contenu d'un de ces erlenmeyers avant la fin de la manipulation au risque de jeter la mauvaise phase.

Cette série d'opérations est effectuée dans le cas de l'extraction, du lavage et du relargage. Les différentes phases organiques (et/ou aqueuses) sont réunies pour être traitées lors d'étapes ultérieures.

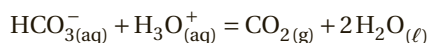
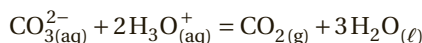
La figure ci-dessous schématise les étapes décrites :



Sécurité

Le danger relatif à l'utilisation d'une ampoule à décanter est lié aux problèmes de **surpression** dans l'ampoule. En effet, le mélange peut s'échauffer à cause de l'agitation et/ou de la chaleur dégagée par les mains de l'expérimentateur. De plus, le passage des composés d'une phase à l'autre peut être exothermique. Cela entraîne la vaporisation des solvants organiques volatils tels que le diéthyléther ($T_{\text{éb}} = 35\text{ °C}$ sous 1 bar) ou le dichlorométhane ($T_{\text{éb}} = 40\text{ °C}$ sous 1 bar). Il est donc important d'**ouvrir régulièrement le robinet** lors de l'agitation et **de ne jamais laisser bouchée une ampoule à décanter au repos**.

Par ailleurs, l'ajout d'une solution de **carbonate de sodium** Na_2CO_3 ou d'**hydrogénocarbonate de sodium** NaHCO_3 pour laver une phase organique contenant des espèces acides doit être effectué **hors de l'ampoule** (dans un **erlenmeyer** fermement attaché sous agitation vigoureuse) pour éviter une surpression trop forte à l'intérieur de l'ampoule, due au dégagement de dioxyde de carbone gazeux :



Astuces

- *Comment identifier la phase aqueuse et la phase organique ?*

Les deux phases sont souvent incolores. Pour les identifier, on peut introduire **quelques gouttes d'eau** pour voir à quelle phase elles s'ajoutent. Il est aussi possible d'ajouter quelques millilitres de solvant organique ou d'eau pour voir la phase correspondante augmenter de volume.

- *Si la décantation n'est pas très efficace ?*

Il peut arriver que l'interface entre les deux phases ne soit pas nette et qu'il s'y forme une **émulsion** : quelques gouttes de phase aqueuse sont piégées dans la phase organique et inversement. Le problème peut parfois être résolu :

- en faisant pivoter l'ampoule autour de son axe au niveau de la partie inférieure ;
- en introduisant une baguette en verre pour agiter légèrement ;
- en ajoutant du solvant organique ou de l'eau ;
- en ajoutant une solution saturée de chlorure de sodium pour augmenter la densité de la phase aqueuse (si c'est la plus dense) ;
- en attendant car une émulsion n'est pas thermodynamiquement stable (mais peut parfois être cinétiquement très stable).

Si les méthodes précédentes sont inefficaces, le solvant d'extraction doit être changé.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Étudions la synthèse de l'acétate d'isoamyle. Il s'agit d'une réaction d'estérification par catalyse acide (APTS).



À l'issue de la synthèse, le brut réactionnel contient l'ester et l'eau formés mais aussi l'acide acétique introduit en excès, l'APTS ainsi que des impuretés. Afin d'isoler l'ester, une extraction liquide/liquide est réalisée :

- Transférer le brut réactionnel dans une ampoule à décanter et séparer les phases aqueuse et organique. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 30 mL de diéthyléther.

L'extraction permet de faire passer les molécules d'ester en phase organique. Le solvant d'extraction choisi est peu polaire et aprotique : l'ester y est bien soluble mais pas l'eau ou l'acide acétique en excès.

- Réunir les phases organiques puis les laver avec 30 mL de carbonate de sodium de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce premier lavage basique permet d'éliminer l'acide acétique restant dans la phase organique. Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ étant de 4,8 et celui du couple $\text{HCO}_3^-_{(aq)}/\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ de 10,3, l'acide acétique est déprotoné pour former de l'acétate de sodium très soluble dans l'eau et qui passe donc en phase aqueuse.

En raison d'un dégagement gazeux important de dioxyde de carbone, le lavage est réalisé dans un erlenmeyer et non directement dans l'ampoule.

- Vérifier que le pH de la phase aqueuse est basique

Pour vérifier que l'ensemble des molécules d'acide acétique ont été déprotonées, on s'assure que le pH de la phase aqueuse est basique. Pour cela on dépose une goutte de phase aqueuse sur un petit morceau de papier pH à l'aide d'une baguette de verre.

Il ne faut jamais tremper directement le papier pH dans le liquide dont on souhaite mesurer le pH.

- Laver la phase organique avec 30 mL d'eau distillée et vérifier que le pH de la phase aqueuse est neutre.

Ce second lavage permet d'éliminer les traces de bases contenues dans la phase organique. Si à l'issue d'un lavage à l'eau distillée, le pH de la phase aqueuse est encore basique, il faut laver à nouveau avec de l'eau distillée.

La phase organique débarrassée de la majorité des produits secondaires et des impuretés peut ensuite être séchée (fiche 18) avant d'évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif (fiche 19).

POUR ALLER PLUS LOIN...

Quel volume de solvant pour réaliser une extraction ?

Étudions l'extraction d'un produit A initialement en phase aqueuse par un solvant organique en supposant que la constante de partage vaut 10 :

$$K = \frac{[A_{\text{org}}]_{\text{éq}}}{[A_{\text{aq}}]_{\text{éq}}} = 10$$

La conservation de la matière donne :

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{aq}} + n_{\text{org}}$$

où n_{tot} , n_{aq} et n_{org} sont respectivement les quantités de matière de A totale, dans la phase aqueuse et dans la phase organique. On note r le rendement de l'extraction tel que :

$$r = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{tot}}}$$

1^{er} cas : une seule extraction est réalisée. On note V_{org} et V_{aq} les volumes de phase organique et de phase aqueuse et on impose par exemple que $V_{\text{org}} = V_{\text{aq}} = V$. On a alors :

$$K = \frac{n_{\text{org}}/V}{n_{\text{aq}}/V} = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{tot}} - n_{\text{org}}} \implies r = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{K}{K+1}$$

L'application numérique donne $r = 0,91 : 91$ % du produit A initialement dans la phase aqueuse est passé en phase organique.

2^{ème} cas : deux extractions successives sont réalisées en utilisant un volume de phase organique deux fois plus petit. $V_{\text{org}} = V/2$ et $V_{\text{aq}} = V$.

• Première extraction :

$$K = \frac{n'_{\text{org}}/(V/2)}{n'_{\text{aq}}/V} = \frac{2 n'_{\text{org}}}{(n_{\text{tot}} - n'_{\text{org}})}$$

où n'_{org} est la quantité de A récupérée dans la phase organique lors de la première extraction et n'_{aq} est la quantité de A restant dans la phase aqueuse. On en déduit :

$$n'_{\text{org}} = \frac{K}{K+2} n_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad n'_{\text{aq}} = \frac{2}{K+2} n_{\text{tot}}$$

• Seconde extraction :

$$K = \frac{n''_{\text{org}}/(V/2)}{n'_{\text{aq}} - n''_{\text{org}}} = \frac{2 n''_{\text{org}}}{\left(\frac{2}{K+2} n_{\text{tot}} - n''_{\text{org}}\right)}$$

où n''_{org} est la quantité de A récupérée dans la phase organique lors de la seconde extraction. On en déduit :

$$n''_{\text{org}} = \frac{2K}{(K+2)^2} n_{\text{tot}}$$

La quantité totale de A, n_{org} , récupérée dans la phase organique à l'issue des deux extractions est donc :

$$n_{\text{org}} = n'_{\text{org}} + n''_{\text{org}} = \frac{K(K+4)}{(K+2)^2} n_{\text{tot}}$$

D'où le rendement global de l'extraction :

$$r = \frac{K(K+4)}{(K+2)^2}$$

L'application numérique donne $r = 0,97$: 97 % du produit A initialement dans la phase aqueuse est passé en phase organique. L'extraction utilisant plusieurs petits volumes de solvant est donc plus efficace que celle utilisant un seul grand volume (composé de la somme de tous les petits volumes).

Fiche n°18

Séchage d'une phase organique

L'eau est partiellement miscible avec la majorité des solvants, il en reste donc toujours des traces dans les phases organiques après extraction et lavage même si ces traitements sont parfaitement réalisés. Le **séchage** d'une phase liquide organique consiste alors à **éliminer l'eau** encore présente.

Principe de la technique

Les desséchants rencontrés en chimie organique sont des **sels anhydres**. Ils doivent être inertes chimiquement et absorber l'eau **rapidement et efficacement sans se dissoudre** dans le milieu organique à sécher. Pour cela, les sels les plus couramment utilisés sont le **sulfate de magnésium anhydre** $\text{MgSO}_4(\text{s})$ ou le **sulfate de sodium anhydre** $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$.

Choix du desséchant

$\text{MgSO}_4(\text{s})$ est généralement le plus efficace mais n'est pas adapté dans tous les cas. En effet, lorsque le liquide à sécher contient des **bases de Lewis** (telles que des amines), des **complexes de magnésium** peuvent se former. Il convient alors d'utiliser $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ qui ne forme pas de complexe car l'ion sodium est un mauvais acide de Lewis.

Critère de séchage

En s'hydratant au contact du solvant organique à traiter, le desséchant a tendance à former des **agglomérats** ou à se coller aux parois du récipient. Pour assurer un séchage optimal, il convient d'ajouter du desséchant jusqu'à ce qu'il **virevolte** dans le liquide sous agitation (on dit qu'il est **pulvérulent**).

Mise en œuvre pratique

1. Réunir les phases organiques à sécher dans un **erlenmeyer sec**. Y ajouter le desséchant à l'aide d'une spatule et d'un entonnoir à solide.
2. Agiter l'erlenmeyer à la main de façon circulaire.
3. Si le solide est sous forme d'agglomérats, ajouter à nouveau du desséchant jusqu'à ce qu'une partie du solide soit pulvérulent sous agitation.
4. Filtrer le mélange par gravité en le versant dans un entonnoir muni d'un filtre plissé et récolter le filtrat dans un ballon sec **préalablement taré**.

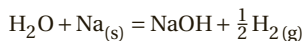
Il est possible d'agiter à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une dizaine de minutes pour améliorer le séchage.

Le solvant du filtrat est ensuite éliminé à l'aide d'un **évaporateur rotatif** (fiche 19).

POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment sécher efficacement des solvants organiques ?

Le séchage poussé de solvants organiques peut être réalisé grâce à l'action de puissants desséchants tel que le sodium métallique. Ce dernier réagit avec l'eau en produisant de l'hydroxyde de sodium et du dihydrogène :



Le solvant à sécher est donc mis en présence de petits morceaux de sodium puis distillé afin de récupérer le solvant anhydre.

Comment conserver des solvants organiques secs ?

Pour cela, des tamis moléculaires sont utilisés. Il s'agit de zéolithes, sous formes de granulés, qui peuvent retenir les molécules d'eau dans leurs pores de diamètre de quelques centaines de picomètres. Ces granulés sont introduits au fond des bouteilles de solvants organiques afin de les sécher. Ils peuvent être recyclés après usage en les chauffant à 300 °C sous vide pendant quelques heures afin d'éliminer l'eau emprisonnée.

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux capables de piéger des molécules au sein de leur structure.

Fiche n°19

Évaporateur rotatif

À l'issue d'une synthèse, le composé d'intérêt peut se trouver en solution dans un solvant organique qu'il faut éliminer.

L'évaporateur rotatif permet de réaliser cette opération par une **distillation rapide et efficace du solvant**, sans exposer les molécules synthétisées (parfois fragiles) à un chauffage important et prolongé. Le produit débarrassé de tout solvant est obtenu généralement sous forme d'une huile ou d'une poudre.

UN PEU D'HISTOIRE

C.C. Draig et M.E. Volk exposent le principe de l'évaporateur rotatif au début des années 50. Le premier appareil est commercialisé par la société suisse Büchi dès 1957 sous le nom Rotavapor®.

Principe de la technique

Dispositif expérimental

La figure suivante représente le schéma d'un évaporateur rotatif usuellement rencontré en laboratoire de T.P.

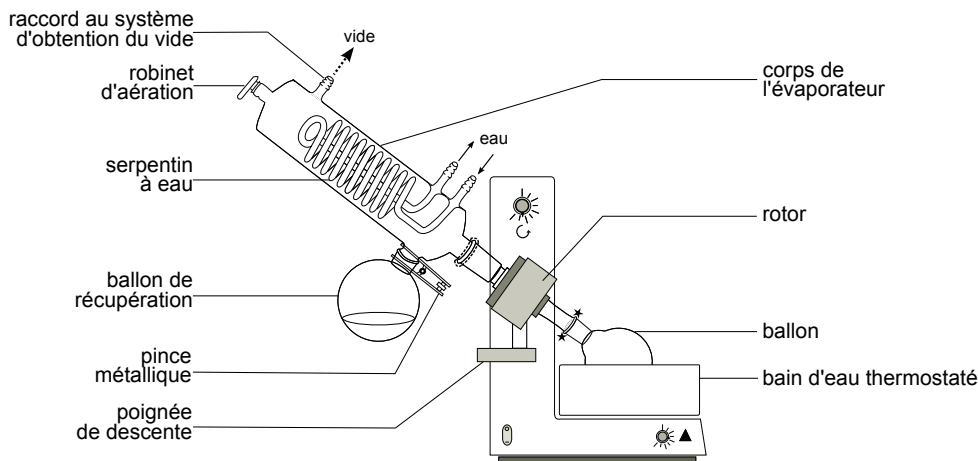


Schéma d'un évaporateur rotatif. ★ : clip de sécurité.

Le vide peut être obtenu par différents moyens en fonction de la dépression désirée :

- une **trompe à eau** permet d'obtenir un vide modéré pouvant atteindre la pression de vapeur saturante de l'eau soit environ 30 mbar à 25 °C ;
- une **pompe à membrane ou à palette** génère un vide poussé allant d'environ 1 mbar à 10^{-3} mbar pour les plus performantes.

Paramètres de contrôle

L'évaporateur rotatif permet de faciliter l'ébullition du solvant en jouant sur deux paramètres thermodynamiques : **pression** et **température**.

Abaissement de la pression interne

La pression de vapeur saturante P^* d'un composé pur est la pression à laquelle le composé sous forme gazeuse est en équilibre avec le composé liquide.

Le solvant est liquide tant que la pression à l'intérieur de l'évaporateur rotatif (notée P_{int}) est supérieure à sa **pression de vapeur saturante** (notée P^*).

L'établissement du vide dans l'appareil permet de diminuer la pression P_{int} jusqu'à ce que la condition $P_{\text{int}} \leq P^*$ soit réalisée. Le liquide entre alors en ébullition.

Élévation de la température

Le **bain d'eau thermostaté** permet d'augmenter la température à l'intérieur du ballon ce qui augmente P^* et favorise donc la réalisation de la condition $P_{\text{int}} \leq P^*$.

Ce dernier point est illustré par la **relation de Clapeyron**, reliant P^* à la température d'ébullition :

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^*}{T(V_m^{*g} - V_m^{*l})}$$

P^* : pression de vapeur saturante (en Pa) ;

T : température d'ébullition (en K) ;

V_m^{*g} et V_m^{*l} : volumes molaires des corps purs gazeux et liquides (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

$\Delta_{\text{vap}} H^*$: enthalpie de vaporisation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Or :

- $\Delta_{\text{vap}} H^* > 0$ car le processus est endothermique : il faut fournir de l'énergie au solvant pour le vaporiser.

- $(V_m^{*g} - V_m^{*l}) > 0$ car le volume molaire du gaz est supérieur à celui du liquide.

Ainsi, on déduit de la relation de Clapeyron que $\frac{dP^*}{dT} > 0$: la pression de vapeur saturante est une **fonction croissante de la température**.

Intérêt de la rotation

La rotation du ballon plaque le liquide sur les parois ce qui a pour effet :

- d'augmenter la surface de contact avec la source thermique (bain d'eau) : cela permet la montée homogène en température de tout le liquide ;
- d'augmenter la surface d'échange avec l'atmosphère sous pression réduite : cela favorise le départ des molécules sous forme gazeuse ;
- d'assurer l'agitation pour éviter les phénomènes de retard à l'ébullition.

Au cours du processus, le solvant pur est condensé sur le serpentin à eau et recueilli dans le **ballon de récupération**. Finalement, le solvant se trouve intégralement dans le ballon de récupération, le composé d'intérêt est resté dans le **ballon**.

UN PEU D'HISTOIRE

Benoît Paul Émile Clapeyron (1799–1864), ingénieur et physicien français, a largement contribué à l'étude et à la caractérisation des machines thermiques.

Pour une température donnée, la pression de vapeur saturante est d'autant plus importante que le composé est volatil (ex : à 20 °C P^* (acétone) = 237 mbar et P^* (cyclohexane) = 99 mbar ; l'acétone est plus volatile que le cyclohexane).

Mise en œuvre pratique

Avant de débiter, il faut connaître la volatilité du solvant à éliminer.

- **Solvants très volatils** : pour ces solvants, comme le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le diéther (Et_2O), une faible dépression sans chauffage du bain est suffisante pour permettre l'ébullition.
- **Solvants peu volatils** : il est nécessaire de chauffer le ballon. On ajuste la pression de façon à permettre l'ébullition à environ 40°C : cette température présente l'avantage d'une distillation douce et évite tout risque de brûlure lors du retrait du ballon.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs des pressions correspondant à une ébullition à 40°C :

Solvants	$T_{\text{éb}}$ ($^\circ\text{C}$) sous 1 bar	Pression requise /mbar pour ébullition à 40°C
Toluène	110	76
Eau	100	72
Cyclohexane	81	235
Éthanol	79	175
Tétrahydrofurane (THF)	67	357
Méthanol	65	337
Acétone	56	556

Sous pression atmosphérique, $T_{\text{éb}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 40^\circ\text{C}$, $T_{\text{éb}}(\text{Et}_2\text{O}) = 35^\circ\text{C}$.

Des abaques corrént pression requise et température d'ébullition pour chaque solvant organique.

Préparation

1. S'assurer de l'étanchéité du raccord au système d'obtention du vide et de celle des tuyaux alimentant en eau le serpentin, vérifier la fixation du **ballon de récupération** avec la pince métallique.
2. Estimer les valeurs optimales de pression et de température à l'aide d'un tableau d'équivalence pression-température ou d'une abaque.
3. Ouvrir l'arrivée d'eau du circuit de refroidissement. Si nécessaire, faire préchauffer le **bain d'eau thermostaté** jusqu'à la température déterminée.
4. Tarer le ballon vide pour pouvoir déterminer la masse du composé à la fin de l'opération.

Le graissage modéré des rodages au niveau du ballon contenant le mélange à distiller et du ballon récupérateur permet de s'assurer de l'étanchéité de l'appareil.

Déroulement

1. Relier le ballon contenant le liquide à l'évaporateur rotatif et le maintenir à l'aide d'un **clip de sécurité**.
2. Mettre le ballon en rotation en allumant le rotor et le plonger dans le bain à l'aide de la poignée de descente.
3. Fermer le robinet d'aération.
4. Régler le système d'obtention du vide pour atteindre la pression de travail.

Sécurité : la pression de travail doit être établie de façon progressive !

Cette précaution est primordiale pour les systèmes sans contrôle automatique de pression, comme la trompe à eau.

En effet, une ébullition trop forte peut conduire à l'apparition de mousse voire à la montée du liquide dans le corps de l'évaporateur rotatif.

Un **contrôle régulier** de la température du bain et de la pression du système est indispensable. Une brève aération du système ou une remontée du ballon permettent une régulation rapide de l'ébullition en cas d'emballement.

Fin de l'opération

1. Soulever le ballon hors du bain et arrêter la rotation. S'assurer que tout le solvant s'est évaporé (sinon il faut poursuivre la distillation).
2. Rétablir la pression atmosphérique dans le système en ouvrant **progressivement** le robinet d'aération.
3. Éteindre le chauffage du bain, le système d'obtention du vide et couper la circulation d'eau.
4. Laisser refroidir le ballon avant d'enlever le clip de sécurité. Ôter doucement le ballon, l'essuyer et le poser sur un valet.

Le ballon de récupération du solvant doit être vidé à la fin de chaque utilisation de l'évaporateur rotatif.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Pourquoi de la glace peut-elle se former sur la face extérieure du ballon ?

L'ébullition ou l'évaporation étant des processus endothermiques, le système reçoit de l'énergie de l'extérieur. La partie non-immergée du ballon refroidit donc l'air à proximité d'où une possible condensation de l'eau atmosphérique. Une collerette de glace peut alors apparaître. Le même phénomène peut se produire sur le ballon de récupération.

Comment prévenir la montée des solvants ?

Une pièce de verrerie, appelée « tulipe », peut être insérée entre le ballon et le conduit de l'évaporateur. Elle permet de retenir le liquide qui peut remonter dans l'évaporateur si la dépression est trop rapidement établie.

Comment prévenir la projection d'éclats en cas d'implosion ?

Si les pièces de verrerie sont endommagées (fissures, étoiles), une implosion peut avoir lieu avec projection d'éclats de verre. Les différents ballons et le corps des évaporateurs modernes sont recouverts d'une fine couche de plastique. Sinon, il convient de les placer dans des filets plastiques extensibles protégeant l'utilisateur.

Quelle différence y a-t-il entre ébullition et évaporation ?

L'évaporation est un phénomène surfacique se produisant à toute température au cours duquel seules les molécules proches de l'interface passent de l'état liquide à gazeux. L'ébullition (ou vaporisation) a lieu pour un couple pression-température donné et traduit le changement d'état de tout le liquide. Le résultat des deux processus est le même mais l'ébullition conduit beaucoup plus vite à l'état gazeux de tout le solvant.

Fiche n°20

Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse qualitative. Elle a pour but de **séparer** les produits d'un mélange et permet d'**identifier** un composé, de **vérifier sa pureté** ou de **suivre l'avancement** d'une réaction en analysant des prélèvements successifs du milieu réactionnel afin de mettre en évidence l'apparition de produits et/ou la disparition de réactifs.

Principe de la technique

Considérons un mélange de composés que l'on souhaite séparer. Lors d'une CCM, le mélange est déposé sur un solide poreux adsorbant appelé **phase stationnaire** qui recouvre une plaque rigide inerte. La partie inférieure de cette plaque est mise en contact avec un solvant appelé **phase mobile** qui **monte par capillarité** : on parle d'**élution** et la **phase mobile** est appelée **éluant**.

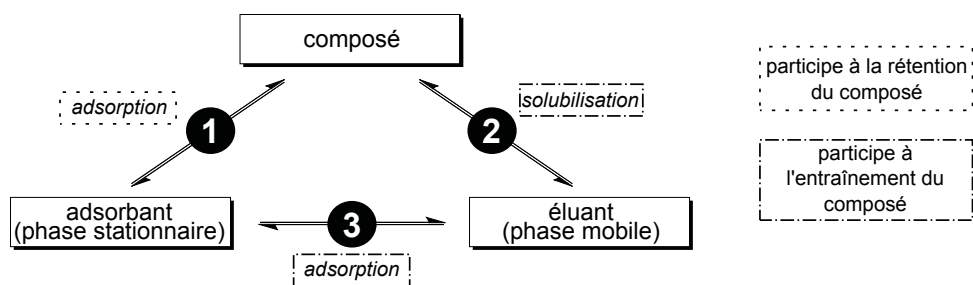
Lors de l'élution, les différents composés du mélange migrent plus ou moins haut sur la plaque du fait de la compétition entre trois phénomènes :

1. **l'adsorption des composés** sur la phase stationnaire ;
2. **la solubilisation des composés** dans l'éluant ;
3. **l'adsorption de l'éluant** sur la phase stationnaire (qui remplace les composés adsorbés sur la phase stationnaire et les « pousse » alors vers le haut).

UN PEU D'HISTOIRE

Lorsqu'au début du XX^{ème} siècle, le botaniste russe Tswett fait passer un mélange de pigments végétaux sur une colonne de carbonate de calcium, les divers constituants se séparent en bandes colorées : la chromatographie (du grec chroma, couleur et graphein, écrire) est née. Martin et Synge sont récompensés en 1952 par le prix Nobel de chimie pour leurs découvertes dans ce domaine.

Les adsorbants sont finement divisés en grains (d'un diamètre de l'ordre de 10 μm) afin d'augmenter la surface active, parfois plus de 500 m² par gramme !



Interactions existant entre le composé et les phases mobile et stationnaire.

Ces trois phénomènes sont gouvernés par des **interactions faibles** de type interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène. Pour optimiser la séparation entre les trois acteurs (composé, adsorbant, éluant), il faut prendre en compte :

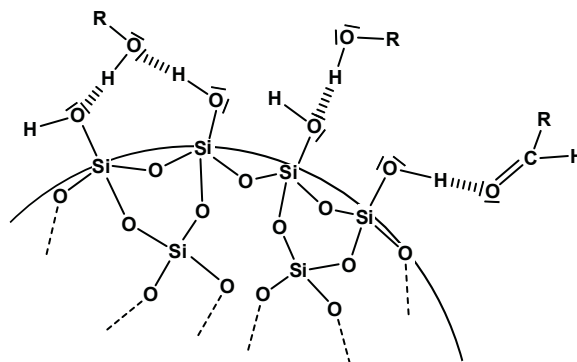
- leur **polarité** (fonction de différents paramètres tels que le moment dipolaire, la permittivité diélectrique...);
- leur **proticité** (aptitude à établir des liaisons hydrogène).

Phase stationnaire (adsorbant)

La silice a un caractère acide gênant si les échantillons à analyser sont dégradables en milieu acide. On peut lui substituer d'autres phases stationnaires polaires et protiques telle que l'**alumine** Al_2O_3 . Celle-ci peut être traitée de façon à avoir un caractère acide, neutre ou basique que l'on choisira en fonction des composés à analyser.

Elle est le plus souvent constituée de **silice** SiO_2 , déposée sur un support rigide en verre, en aluminium ou en plastique.

Chaque grain de silice présente en surface des groupements **silanols** $\text{Si}-\text{OH}$: c'est donc un matériau **polaire et protique**.

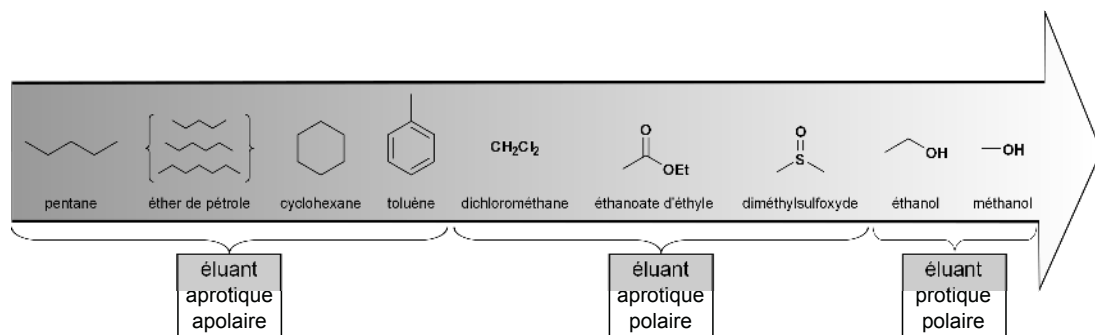


Vision schématique de la surface d'un grain de silice. L'interaction avec un alcool est plus forte qu'avec un aldéhyde (plus grand nombre de liaisons hydrogène établies) : à éluant égal, l'alcool est plus retenu par la phase stationnaire que l'aldéhyde.

Phase mobile (éluant)

L'éluant est souvent un mélange de solvants, afin de pouvoir aisément moduler sa polarité par simple changement de proportions.

Un éluant est caractérisé par sa polarité et sa proticité. Il n'est pas toujours aisé de comparer la polarité des éluants entre eux : on a généralement recours à une échelle empirique représentée ci-dessous.



Échelle de polarité relative de divers solvants utilisés comme éluant en CCM.

Migration des composés

Composé	Éluant	Le composé...
polaire	polaire apolaire	...migre car il est solubilisé (②) et « poussé » (③) ...ne migre pas (①)
apolaire	polaire apolaire	...migre car il est « poussé » (③) ...migre car il est solubilisé (②)

Conséquences de la polarité du composé et de l'éluant sur la migration. Chaque numéro fait référence à un des phénomènes en compétition.

En chimie organique, les produits synthétisés sont généralement polaires. On retient donc que :

- **pour un même composé**, la migration est d'autant plus importante que l'éluant est polaire et protique.
- **pour un même éluant**, un composé est d'autant plus retenu qu'il est polaire et protique puisque la silice est elle-même polaire et protique : un alcool est plus retenu qu'un hydrocarbure.

Il existe évidemment des contre-exemples... La détermination des conditions de séparation nécessite souvent de procéder par essais et erreurs.

Mise en œuvre pratique

Réalisation

1. **Préparation de la plaque** : à environ 1 cm du bas, sur la face recouverte de silice, tracer un trait (**ligne de dépôt**) au crayon à papier sans rayer la surface. Figurer les endroits où seront déposés les différents échantillons (voir figure suivante). Attention à ne pas utiliser d'encre pour écrire sur les plaques sous peine de réaliser la CCM de l'encre.
2. **Préparation de la cuve** : Remplir la cuve avec l'éluant de sorte à avoir un demi-centimètre de hauteur de liquide. Fermer la cuve afin de la **saturer en vapeur d'éluant** (la plaque est alors placée dans un environnement homogène).
3. **Dépôts des échantillons dilués** : chaque échantillon à analyser est **dis-sous** s'il est solide (quelques grains dans 1 mL) ou **dilué** s'il est liquide (une goutte dans 1 mL) dans un solvant très volatil (souvent de l'acétone). Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un **tube capillaire**, placé perpendiculairement à la plaque de silice. Les taches doivent être distantes du bord d'environ un centimètre et espacées entre elles d'au moins un demi-centimètre.

Il est pertinent de déposer sur une même plaque les échantillons à analyser et des produits purs (parfois appelé « authentiques ») pour identifier les constituants du mélange. On peut aussi effectuer des **co-dépôts** en déposant en un même point deux échantillons afin de faciliter l'interprétation.

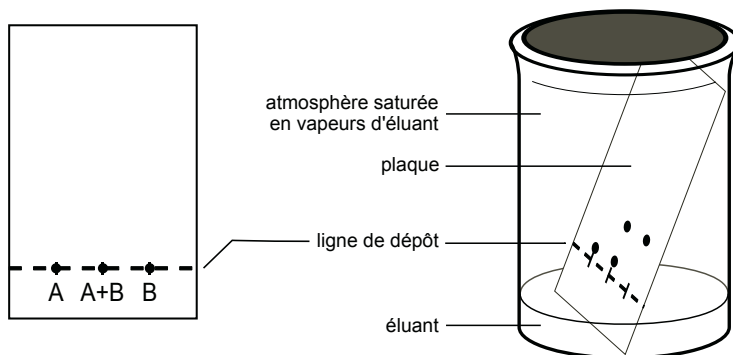
Il est possible de couper en biseaux les bords de la plaque, afin de minimiser les effets de bord à l'origine de trajectoires non rectilignes des composés lors de l'élution.

Un morceau de papier filtre à moitié immergé dans l'éluant peut être ajouté dans la cuve pour améliorer la saturation.

Quand c'est possible, il est conseillé de contrôler la taille des taches sous la lampe UV (voir le paragraphe sur la révélation). Si ces dernières sont trop larges, elles risquent de se recouvrir lors de l'élution et rendre difficile leur distinction : il faut alors diluer la solution.

Si la ligne de dépôt est malencontreusement placée en dessous de la surface libre du liquide, les échantillons se dissolvent dans l'éluant et aucune migration n'est observée.

4. **Introduction dans la cuve** : introduire la plaque verticalement dans la cuve à l'aide d'une pince pour éviter de toucher la plaque avec les doigts. Seul le bas de la plaque, **en dessous de la ligne de dépôt**, plonge dans le liquide.



À gauche : schéma d'une plaque CCM sur laquelle ont été déposés deux échantillons (taches A et B) ; la tache du centre (A+B) correspond au co-dépôt des échantillons A et B. À droite : schéma d'une plaque CCM placée dans une cuve à élution fermée.

Si le front de l'éluant atteint le bord supérieur de la plaque, les composés risquent de s'accumuler en haut, rendant l'interprétation impossible.

5. **Élution** : l'éluant migre lentement du bas vers le haut de la plaque par capillarité. **Ne pas déplacer la cuve** pendant l'élution, sous peine de provoquer des irrégularités dans la montée de l'éluant. Lorsque le **front de l'éluant** arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, la retirer de la cuve. Par un trait de crayon, repérer immédiatement ce front et faire sécher la plaque (l'éluant s'évapore).

6. **Révélation** : il faut maintenant mettre en évidence les espèces chimiques entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant.

- **Révélation visuelle** : si les molécules absorbent dans le visible, les taches colorées sont directement observables à l'œil. Dans le cas contraire, il faut rendre visible (c'est-à-dire **révéler**) la position des espèces chimiques. Les plaques de silice communément utilisées sont couvertes d'un **indicateur fluorescent**. Sous irradiation UV (communément à $\lambda = 254 \text{ nm}$), il émet une radiation verte (d'où la couleur de la plaque sous la lampe UV). Dès lors qu'un composé déposé sur la plaque absorbe le rayonnement UV (par exemple s'il est conjugué), il **masque la surface fluorescente**. On observe donc à cet endroit une tache sombre qui correspond à une absence de fluorescence de l'indicateur. La position des taches est indiquée au crayon.
- **Révélation chimique** : si les molécules absorbent peu vers 254 nm, on utilise un agent chimique (acide phosphomolybdique, permanganate de potassium, diiode, etc.) qui va réagir avec les composés, souvent par oxydation, en faisant apparaître des taches colorées.

Il existe des révélateurs chimiques spécifiques de certains composés comme la ninhydrine pour les acides aminés.

Interprétation

L'interprétation d'une CCM consiste à comparer les hauteurs relatives des différentes taches. Si les produits purs ont été déposés sur la même plaque, il est aisé d'identifier les composés. Il est alors possible de connaître la composition de l'échantillon analysé.

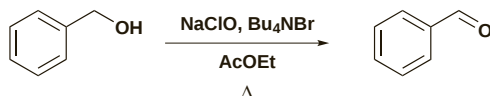
Pour chaque espèce chimique révélée, on peut quantifier l'élution en calculant le **rapport frontal** R_f défini par :

$$R_f = \frac{d}{D}$$

où d est la distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache et D la distance entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant. Le rapport frontal est **caractéristique** du comportement d'une espèce chimique avec un éluant et une phase stationnaire donnés.

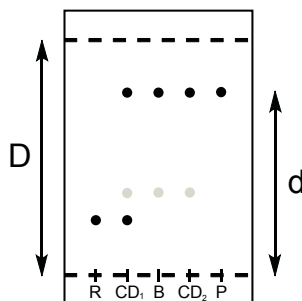
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Considérons la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par de l'eau de Javel :



Réalisation d'une CCM

Pour contrôler l'avancement de la réaction, une CCM est réalisée. Pour cela, un échantillon du brut réactionnel a été prélevé, dilué puis déposé au niveau du point B (Brut) sur une plaque recouverte de gel de silice avec indicateur de fluorescence. Un échantillon d'alcool benzylique a été déposé au point R (Réactif) et un échantillon de l'aldéhyde pur disponible dans le commerce au point P (Produit). Les composés étudiés étant polaires, la plaque est mise à éluer dans un mélange d'éther de pétrole et d'éthanoate d'éthyle (80/20). Après séchage, elle est révélée sous lampe UV et est représentée ci-dessous :



Plaque obtenue lors de l'oxydation de l'alcool benzylique. Le point CD_1 (CD_2 respectivement) représente le co-dépôt de R et B (P et B respectivement).

Observation

On observe trois taches au dessus du point B. La plus basse ($R_f = 0,32$) correspond à l'alcool. La plus haute ($R_f = 0,78$) correspond à l'aldéhyde. L'alcool (polaire protique) est plus retenu que l'aldéhyde (polaire aprotique) comme illustré dans une figure précédente. La tache intermédiaire ($R_f = 0,40$) ne correspond ni au réactif ni au produit.

Interprétation

La réaction a bien eu lieu comme en témoigne la présence d'aldéhyde, mais elle n'a pas été totale puisque du réactif de départ est encore présent. Parallèlement on a mis en évidence la présence d'une impureté inconnue qu'il faudra éliminer lors d'une étape ultérieure de purification.

POUR ALLER PLUS LOIN...**Peut-on étudier des amines par CCM ?**

Les amines sont des composés protiques et basiques au sens de Brønsted pouvant interagir fortement avec la silice (protique et acide), ce qui rend leur migration difficile. Pour pallier ce problème, un pourcentage de solvant protique (du méthanol par exemple) peut être ajouté à l'éluant afin de faciliter l'entraînement de l'espèce aminée. Une autre méthode consiste à ajouter une base à l'éluant (de la triéthylamine par exemple), ce qui permet de diminuer l'acidité de la silice, libérant ainsi le composé.

Peut-on purifier un composé par CCM ?

Il existe des plaques de verre de grande taille recouvertes d'une épaisseur de silice importante. Après élution, la silice au niveau de chaque tache est récupérée en grattant la surface. Le composé est ensuite dissous dans un solvant qui est filtré pour éliminer la silice puis évaporé pour isoler le composé purifié. La CCM est alors dite **préparative**.

Fiche n°21

Détermination d'une température de fusion

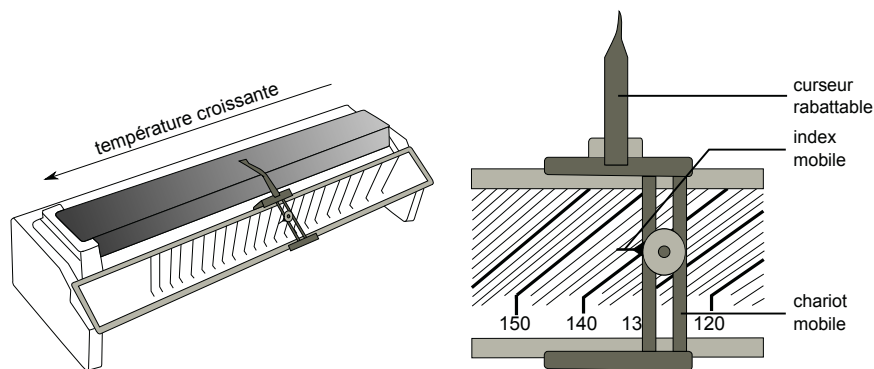
La mesure d'une **température de fusion** est une méthode facile et rapide permettant de **vérifier la pureté** d'un composé chimique. Si différents appareils de mesure existent, nous allons décrire le plus communément rencontré en laboratoire de T.P. : le **banc Kofler**.

Principe de la technique

Dispositif expérimental

Le banc Kofler est constitué d'une plaque de métal inoxydable soumise à un **gradient de température** imposé par un système de chauffage électrique interne. La température est croissante de la droite vers la gauche et s'étend approximativement de 45 à 260 °C. Le solide dont on cherche à déterminer la température de fusion est déposé sur le banc puis poussé à l'aide de la spatule fournie par le constructeur. Un **curseur rabattable** permet de repérer la position à laquelle le solide fond. Il est relié à un **chariot** mobile horizontalement qui permet de lire la valeur de la température de fusion grâce à un **index** dont l'extrémité indique la température sur une échelle graduée. L'index est lui-même mobile verticalement ce qui permet d'**étalonner** le banc comme expliqué plus loin.

Attention, l'utilisation d'une autre spatule risque de rayer le banc.



À gauche : vue d'ensemble d'un Banc Kofler. À droite : agrandissement légendé.

Critère de pureté

La mesure de la température de fusion permet de juger de la pureté d'une espèce chimique. Le banc Kofler ayant généralement une **incertitude de 1 °C**, on considère donc que le produit analysé est pur si sa température de fusion (T_f) est égale à la **température de fusion tabulée** ($T_{f\text{ tabulée}}$) à plus ou moins

L'incertitude du banc Kofler dépend de la gamme de température et de l'état d'usure de l'appareil.

deux degrés (en prenant en compte l'incertitude sur l'étalonnage et sur la mesure).

Si la température de fusion trouvée est différente de celle qui est tabulée dans la littérature, plusieurs explications sont possibles :

Ce phénomène est appelé **abaissement cryoscopique**.

- $T_f < T_{f \text{ tabulée}}$: cela est généralement dû à la **présence d'impuretés** qui diminuent la température de fusion d'un corps pur. Il faut alors procéder à la **purification du solide** (par recristallisation par exemple, voir fiche 25).
- $T_f > T_{f \text{ tabulée}}$: cela est généralement dû à la **présence résiduelle de solvant** peu volatil (de l'eau par exemple) dans le solide. Le solvant s'évapore en consommant de l'énergie, ce qui retarde la fusion. Il faut alors laisser le solide **sécher plus longtemps** (dans une étuve par exemple).

Il existe aussi des cas plus particuliers :

- Le solide « disparaît » sans fusion : il y a **sublimation**.
- Le solide brunit en dégageant parfois de la fumée : il y a décomposition thermique. On parle alors d'une **température de fusion avec décomposition** ou plus simplement **température de décomposition**.

Mise en œuvre pratique

Éviter de laisser le banc près d'une fenêtre ouverte ou dans un courant d'air.

Le banc Kofler doit être allumé entre **30 et 45 minutes** avant la première utilisation pour que la plaque de métal soit à l'équilibre thermique.

Mesures de sécurité

Le banc Kofler est un objet chaud, ce qui impose de le manipuler :

- **sans gants**, car tout contact, même rapide, avec la partie la plus chaude du banc risque de les faire fondre et de les coller à la peau ;
- **à l'écart de tout produit inflammable**.

De plus, les produits chimiques dont on mesure la température de fusion sont généralement nocifs. Il convient donc de les manipuler avec précaution (particulièrement parce qu'on ne porte pas de gants) et de ne pas respirer les vapeurs qui peuvent émaner du banc en cas de sublimation ou de décomposition.

Étalonnage du banc

Avant chaque mesure il est nécessaire d'étalonner le banc Kofler. Pour cela on utilise un **solide étalon** dont la température de fusion est tabulée.

Si la température de fusion du produit à caractériser est connue, le solide étalon est choisi tel que sa température de fusion soit proche de celle du produit que l'on veut étudier.

Les solides étalon sont d'une extrême pureté et donc très coûteux. Leur fusion étant franche, quelques grains suffisent.

Ne jamais utiliser le curseur pour pousser le solide !

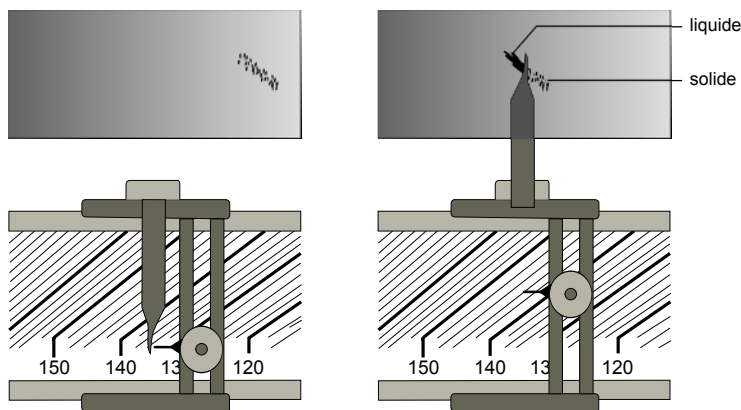
1. Déposer une quantité de solide étalon **aussi faible que possible** une dizaine de degrés en dessous de sa température de fusion.
2. Déplacer les grains de solide par petites touches successives à l'aide de la **spatule fournie**, suffisamment **lentement** pour que l'équilibre thermique entre le banc et le solide ait le temps de s'établir. Faire avancer

les grains en essayant de garder une ligne diagonale au milieu du banc (voir figures suivantes). Une fois que la fusion commence, continuer à avancer de sorte à obtenir une moitié du composé à l'état liquide et l'autre toujours à l'état solide. Cela augmente la précision de la lecture.

- Une fois que la moitié du solide a fondu, repérer la limite de fusion à l'aide du curseur rabattable.
- Déplacer l'index verticalement de sorte à amener son extrémité sur la valeur de la température de fusion du solide étalon.
- Nettoyer le banc en poussant le reste de solide étalon avec un morceau de **coton sec**, soit **perpendiculairement au banc**, soit **en allant vers la zone froide**.

Éviter de souiller le curseur avec le produit ou penser à le nettoyer sinon.

Si on déplace le reste du produit vers la zone chaude, il risque de carboniser, ce qui peut laisser des taches brunes sur le banc et altérer la précision des mesures ultérieures.



À gauche : vue du solide sur le banc avant fusion. À droite : solide à moitié fondu. La température de fusion du solide étalon en question est de 144 °C.

Si la température de fusion du produit à caractériser est inconnue, on en détermine un ordre de grandeur en mesurant grossièrement la température de fusion du produit sans étalonnage préalable selon le protocole suivant :

- Faire parcourir rapidement l'ensemble du banc au produit à caractériser en commençant par la zone la plus froide jusqu'à observer la fusion.
- Déplacer le chariot mobile pour amener le curseur près de la zone de fusion.
- Relever les températures minimale et maximale à cette position en déplaçant l'index de la position la plus basse à la plus haute.
- Étalonner le banc Kofler en choisissant un solide étalon qui fond dans l'intervalle de température déterminé lors de l'étape précédente.

Détermination de la température de fusion du composé

Éviter de déposer des cristaux trop gros.

1. Procéder comme décrit ci-dessus en remplaçant le solide étalon par le produit à caractériser.
2. Positionner le curseur à l'endroit où le solide fond.
3. Lire la température de fusion du solide à l'aide de l'index mobile.
4. Nettoyer le banc avec un morceau de coton **imprégné d'éthanol ou d'isopropanol**. Cette méthode de nettoyage est à proscrire entre l'étalonnage et la mesure puisque l'évaporation de l'éthanol au contact de la plaque chaude refroidit le banc et le retour à l'équilibre thermique peut prendre plusieurs minutes.
5. Éteindre le banc en fin de séance.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Que faire si la température de fusion est supérieure à 260 °C ?

Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un autre appareil de mesure comme un appareil à tube capillaire dans lequel un système de chauffage permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400 °C.

Combien coûte un banc Kofler ?

Un banc Kofler coûte environ 2000 €. Il doit être manipulé avec précaution en évitant au maximum de le rayer ou de laisser carboniser des produits dans la zone la plus chaude.

Fiche n°22

Réfractométrie

La **réfractométrie** est une méthode d'analyse simple et rapide d'un produit liquide en chimie organique, permettant d'**identifier un composé**, de **vérifier sa pureté** ou de déterminer la **composition d'un mélange**. La mesure de l'indice de réfraction est effectuée en laboratoire grâce à un **réfractomètre d'Abbe**.

UN PEU D'HISTOIRE

Ernst Abbe (1840-1905), physicien et industriel allemand, est l'inventeur du prisme d'Abbe, pièce maîtresse du réfractomètre d'Abbe.

Principe de la technique

Indice de réfraction

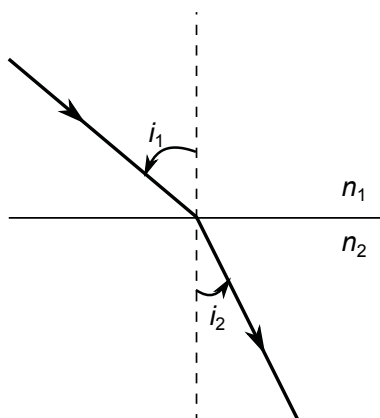
Un rayon lumineux, caractérisé par sa longueur d'onde λ , peut subir une **réfraction**, c'est à dire un changement de direction, lorsqu'il passe d'un milieu transparent d'indice n_1 à un milieu transparent d'indice n_2 (différent de n_1). Ces indices sont liés à la vitesse de propagation de la lumière dans ces milieux :

$$n_i = \frac{c}{v_i} > 1$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide $\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et v_i la vitesse de la lumière dans le milieu i d'indice n_i .

La modification de la direction du rayon lumineux au niveau d'un dioptre plan (représentée sur la figure ci-dessous), est décrite par la relation de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

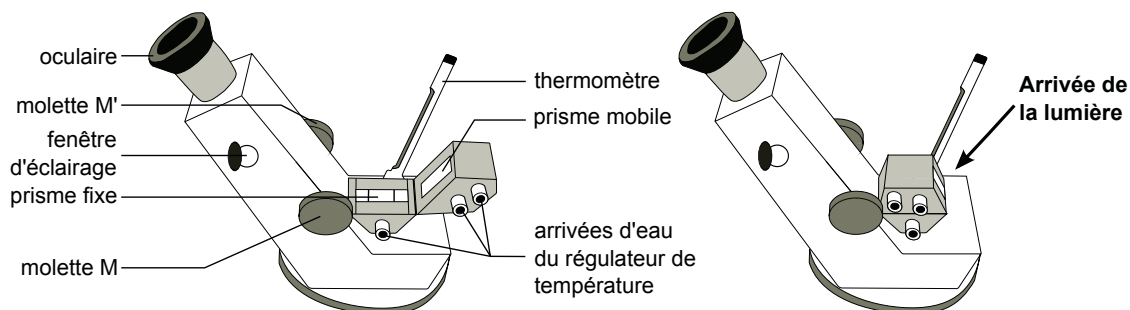


À 20 °C, l'indice de réfraction de l'air est très proche de 1, celui de l'eau vaut 1,333 et celui d'un verre de verre environ 1,5.

Dispositif expérimental

La mesure de l'indice de réfraction peut s'effectuer grâce à un réfractomètre d'Abbe. Le liquide étudié, d'indice n_L , est déposé sur le **prisme fixe** en verre flint, d'indice n_p de l'ordre de 1,7 (supérieur à l'indice de réfraction de la plupart des liquides organiques).

L'appareil est muni d'un **système de régulation de température des prismes** afin de mesurer l'indice n_L à une température fixée à 20 °C. La température est contrôlée grâce à un thermomètre inséré dans le prisme fixe.



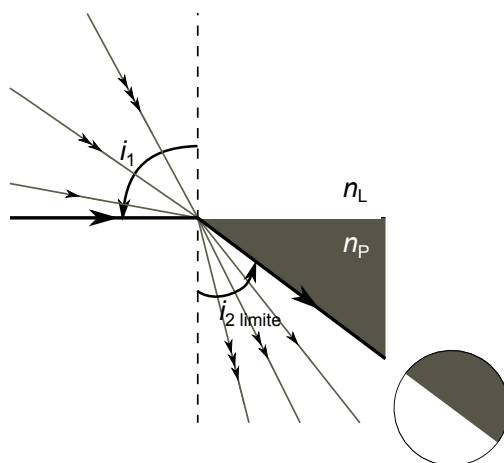
Un modèle de réfractomètre d'Abbe. À gauche : vue ouverte. À droite : vue fermée avec direction d'arrivée de la lumière dans le prisme mobile.

Mesure de n_L

Le principe de fonctionnement du réfractomètre est basé sur la **réfraction limite** d'un rayon passant **du liquide** moins réfringent d'indice n_L **au prisme fixe** plus réfringent d'indice n_P ($n_L < n_P$). Dans ces conditions, i_2 atteint une valeur limite $i_{2\text{limite}}$ pour $i_1 = \frac{\pi}{2}$.

Le champ de vue observé par l'expérimentateur dans le réfractomètre est donc divisé en **deux zones** comme le montre la figure ci-dessous :

- une **zone sombre**, correspondant à des angles de réfraction supérieurs à $i_{2\text{limite}}$;
- une **zone claire**, correspondant à des angles de réfraction inférieurs à $i_{2\text{limite}}$.



Connaissant l'indice de réfraction du prisme (n_P), la mesure de $i_{2\text{limite}}$ à l'aide du réfractomètre permet d'accéder à la valeur de l'indice de réfraction du liquide (n_L) grâce à la relation suivante :

$$n_L = n_P \frac{\sin i_{2\text{limite}}}{\sin \pi/2} = n_P \sin i_{2\text{limite}}$$

L'indice de réfraction dépend de différents paramètres :

- la **longueur d'onde** λ du rayon incident : n décroît lorsque λ augmente ;
- la **température** T du liquide : n décroît lorsque T augmente.

Dans la littérature, les indices de réfraction sont indiqués à la longueur d'onde de 589,3 nm correspondant à la raie D du sodium et à la température de 20 °C. On les note n_D^{20} . À titre d'exemples, le tableau suivant indique les indices de réfraction de quelques liquides :

Liquide	eau	éthanol	acide éthanoïque	dichlorométhane
n_D^{20}	1,3330	1,3610	1,3721	1,4244

La loi empirique de Cauchy donne l'évolution de n en fonction de λ :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

où A et B sont des constantes positives spécifiques du milieu.

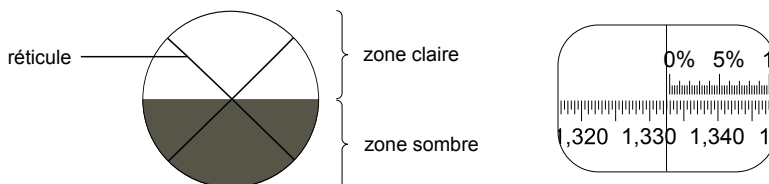
Mise en œuvre pratique

1. Diriger les prismes vers une source lumineuse blanche (soleil ou lampe) et ouvrir la **fenêtre d'éclairage** de l'oculaire.
2. Mettre en marche le système de régulation de température et attendre qu'elle se stabilise à 20 °C.
3. Relever le **prisme mobile** et déposer quelques gouttes de liquide sur le **prisme fixe** de façon à recouvrir la surface entre les deux traits **sans rayer** le prisme (ne pas toucher la surface avec une pipette Pasteur en verre, ou utiliser une pipette Pasteur en plastique). Rabattre ensuite doucement le prisme mobile.
4. En regardant dans l'oculaire :
 - faire apparaître la ligne de séparation entre la zone claire et la zone sombre en actionnant la molette M.
 - actionner la molette M' de façon à rendre la ligne de séparation **la plus nette possible** et à **supprimer les irisations**.
 - amener la ligne de séparation au croisement du réticule grâce à la molette M : l'appareil est alors réglé dans des conditions de réfraction limite.
 - lire sur l'échelle graduée de 1,3000 à 1,7000, la valeur de l'indice de réfraction n_D^{20} (avec une incertitude de 0,00025, c'est-à-dire une demi-graduation, majorée à 0,0003).

On peut adapter l'oculaire à sa vue grâce à un anneau de réglage.

Lorsque l'on utilise la molette M', une série de prismes compensateurs sont actionnés afin de mesurer l'indice correspondant à la raie D du sodium.

On peut observer une deuxième échelle graduée de 0 à 80 %, qui est utilisée en industrie ou en agriculture sucrière.



À gauche : réticule observé dans l'oculaire dans des conditions de réfraction limite. À droite : échelle graduée permettant de lire la valeur de n_D^{20} . Ici $n_D^{20} = 1,3325 \pm 0,0003$.

Certains réfractomètres possèdent deux oculaires qui séparent le réticule et l'échelle.

5. Si l'appareil n'est pas doté de régulation de température, relever la température des prismes et calculer l'indice correspondant à 20 °C grâce à la relation empirique $n_D^{20} = n_D^T + 0,00045 (T - 20)$ avec T en °C.
6. **Nettoyer les faces des deux prismes** avec un coton ou un papier doux imbibé d'éthanol, sécher les prismes avec un coton ou un papier doux propre et sec puis rabattre doucement le prisme mobile.

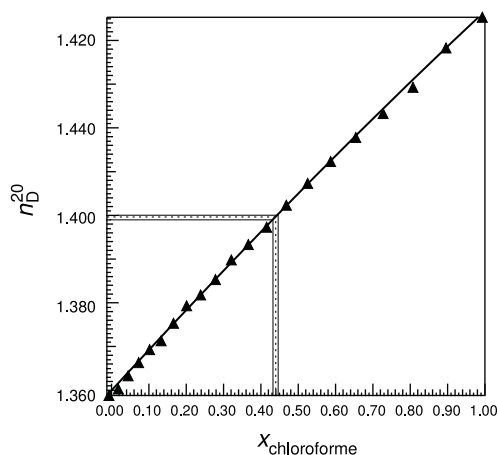
La mesure de l'indice de réfraction permet ainsi :

- d'**identifier le produit analysé** en comparant l'indice mesuré à une valeur tabulée.
- de **vérifier la pureté du liquide** car la présence d'impuretés, même en très faible quantité, modifie considérablement l'indice de réfraction. Avec les techniques de purification utilisées en T.P., on considère, de manière empirique, qu'un liquide est pur lorsque son indice est égal à l'indice tabulé $\pm 0,001$.
- de **déterminer la composition d'un mélange** : une courbe d'étalonnage est préalablement réalisée en mesurant les indices de réfraction d'une série de mélanges de composition connue.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

On dispose d'un mélange inconnu chloroforme/acétone dont on cherche à déterminer la composition. Pour cela nous allons réaliser un **dosage par étalonnage**.

Une série de mélanges est préparée sous hotte en pesant les deux constituants de façon à connaître précisément la fraction molaire de chloroforme $x_{\text{chloroforme}}$ de chacun d'entre eux. L'indice de réfraction n_D^{20} de chaque mélange est mesuré, ce qui permet de tracer la courbe d'étalonnage représentant $x_{\text{chloroforme}}$ en fonction de n_D^{20} .



La mesure de l'indice de réfraction du mélange inconnu donne :

$$n_D^{20} = 1,3900 \pm 0,0003$$

Le report de cette valeur sur la courbe d'étalonnage permet de déterminer $x_{\text{chloroforme}}$. Compte tenu de la faible incertitude sur la détermination expérimentale des n_D^{20} , on considère que l'incertitude sur la valeur de l'indice provient uniquement de l'erreur de report sur la courbe qui est estimée à une demi-graduation. En encadrant la valeur de n_D^{20} mesurée et en reportant cet encadrement sur la courbe d'étalonnage, on déduit que l'incertitude sur $x_{\text{chloroforme}}$ vaut 0,01.

D'où le résultat :

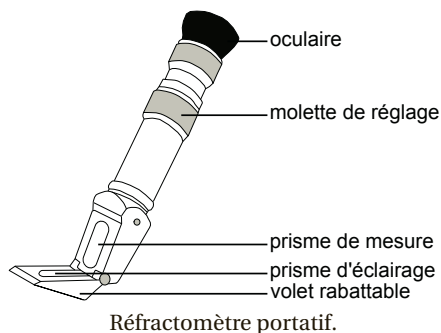
$$x_{\text{chloroforme}} = 0,44 \pm 0,01$$

Cette méthode de détermination de la composition d'un mélange peut être utilisée pour tracer le diagramme binaire isobare liquide/vapeur chloroforme/acétone.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Le réfractomètre n'est-il réservé qu'aux laboratoires ?

Dans l'industrie ou dans l'agriculture, le réfractomètre est très utilisé pour mesurer la teneur en sucre des jus de raisins par les viticulteurs, la teneur en eau du miel par les apiculteurs ou encore la teneur en sel dans certains aliments. Pour cela, une gamme de réfractomètres portatifs très faciles d'utilisation a été développée.



Doit-on étalonner un réfractomètre ?

Il existe une vis d'étalonnage sur les réfractomètres d'Abbe. De l'eau pure est déposée sur le prisme et la vis est réglée de façon à ce qu'on lise précisément l'indice de l'eau sur l'échelle (à la température considérée). L'étalonnage doit être effectué régulièrement.

Fiche n°23

Polarimétrie

Les molécules **chirales** (non superposables à leur image dans un miroir plan) possèdent une **activité optique** : elles dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Une mesure de cette déviation permet de **caractériser** des molécules chirales ou des **mélanges optiquement actifs**. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un **polarimètre**.

UN PEU D'HISTOIRE

Le physicien français Jean-Baptiste Biot (1774-1862, à qui l'on doit également la loi de Biot et Savart en électromagnétisme) fut le premier à observer une déviation du plan de polarisation au travers d'une solution contenant du sucre. Il construisit le premier polarimètre appelé alors « saccharimètre ».

Principe de la technique

Pouvoir rotatoire

La direction du champ électrique d'une lumière naturelle (dite **non polarisée**) varie avec le temps dans le plan orthogonal à la direction de propagation. Le passage à travers un **polariseur** a pour effet d'orienter le champ électrique dans une direction particulière : la lumière est alors dite **polarisée rectilignement** et on peut définir un **plan de polarisation** (on parle aussi de direction de polarisation).

Lorsqu'une lumière polarisée rectilignement traverse une cellule contenant une substance optiquement active, le plan de polarisation tourne d'un angle α appelé **pouvoir rotatoire** comme indiqué sur la figure ci-dessous.

La lumière est une onde électromagnétique définie par la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétiques orthogonaux à la direction de propagation dans les milieux linéaires.

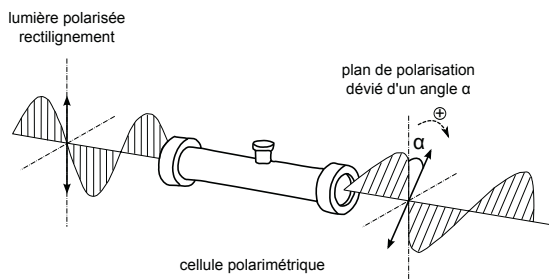


Schéma de principe d'une mesure de polarimétrie. Les flèches indiquent la direction de polarisation.

La valeur de l'angle α peut être déterminée à l'aide d'un **analyseur** placé avant un récepteur optique.

Lorsque α est positif (plan de polarisation dévié vers la droite pour un observateur vers lequel se déplace le rayon lumineux, comme ci-dessus), la molécule est dite **dextrogyre**. À l'inverse, si α est négatif, on parle d'une molécule **lévogyre**.

Pour des solutions diluées ne contenant qu'une seule espèce chirale, la **loi de Biot** précise que le pouvoir rotatoire α est une fonction linéaire de la concentration :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell c$$

avec :

- α : le pouvoir rotatoire (en $^{\circ}$) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^T$: le **pouvoir rotatoire spécifique** (en $^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$) ;
- ℓ : la longueur traversée par la lumière dans l'échantillon (en dm) ;
- c : la concentration massique de la solution, en ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^T$ permet de **caractériser une molécule chirale**. Cette grandeur dépend cependant :

- de la température T ;
- de la longueur d'onde du rayonnement incident (généralement, la mesure est effectuée à une longueur d'onde de 589,3 nm, correspondant à la raie D du sodium) ;
- du solvant.

Par exemple, le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène est noté :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 10,6^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \text{ (dans l'éthanol)}$$

Si la solution étudiée contient plusieurs molécules chirales (notées i , de concentration massique c_i et de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]_{\lambda}^T$), la loi de Biot est additive :

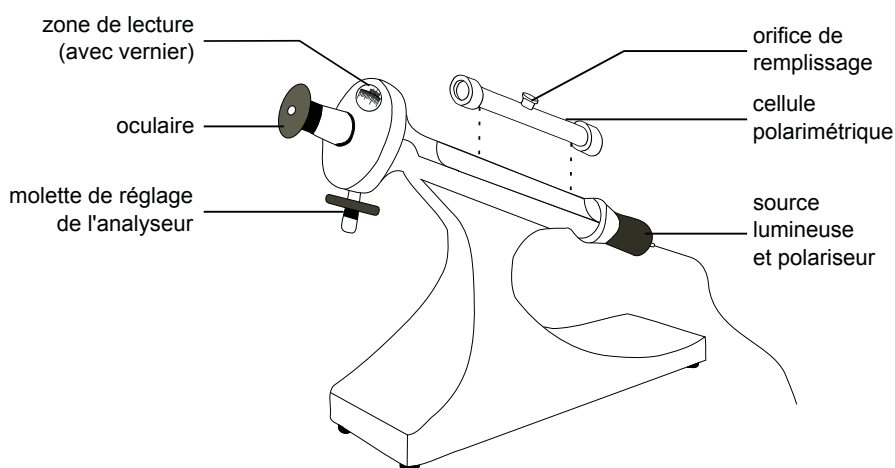
$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \ell c_i$$

Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques **opposés**. Par conséquent, un mélange en proportions égales de ces deux énantiomères, appelé **mélange racémique**, ne présente pas d'activité optique.

Dispositif expérimental

Des polarimètres électroniques à affichage digital sont également disponibles sur le marché.

La mesure du pouvoir rotatoire peut s'effectuer à l'aide d'un **polarimètre de Laurent** représenté sur la figure suivante.



Un modèle de polarimètre de Laurent.

Cet appareil est composé des éléments suivants :

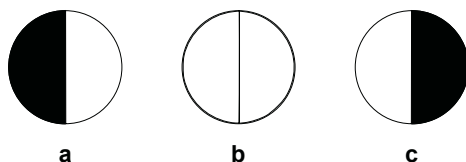
- une **source lumineuse** (en général une lampe à vapeur de sodium) qui produit une lumière monochromatique **non polarisée** ;
- un **polariseur fixe** ;
- une **cellule polarimétrique** contenant la solution ;
- un **analyseur mobile**, actionné par une molette et relié à une échelle munie d'un vernier permettant de lire la valeur du pouvoir rotatoire.

En regardant dans l'oculaire, on observe que le champ de vue est divisé verticalement en **deux demi-plages** d'intensité lumineuse différente. En fonction de la position de l'analyseur, l'intensité lumineuse relative des deux demi-plages varie.

Ainsi, en tournant la molette, on passe d'une situation extrême où l'une des demi-plages est noire et l'autre très brillante à la situation symétrique (figures **a** et **c**). Entre les deux, il existe un réglage de la molette pour lequel on observe une zone de pénombre uniforme entre les deux demi-plages (figure **b**) : on parle d'**équi-pénombre**.

La détermination du pouvoir rotatoire est effectuée en réglant la molette de sorte à observer l'équi-pénombre.

Il existe aussi une situation d'équi-éclairage. On se place plutôt à l'égalité des pénombres car l'œil y est plus sensible.



équi-pénombre

Intensité lumineuse relative entre les deux demi-plages observées en fonction de la position de l'analyseur.

Mise en œuvre pratique

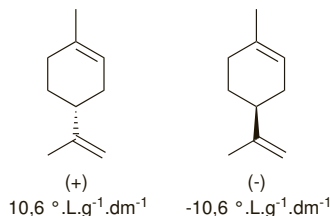
1. Allumer la lampe à vapeur de sodium et attendre qu'elle chauffe.
2. Remplir la cellule polarimétrique de **solvant seul** en évitant de piéger des bulles d'air ou des particules solides. On réalise alors un « **blanc** ». Ajuster la position de l'analyseur à l'aide de la molette afin d'observer l'équi-pénombre. Vérifier que la valeur relevée est nulle. Dans le cas contraire, il faudra corriger la valeur du pouvoir rotatoire mesurée en lui soustrayant cette valeur.
3. **Rincer** la cellule polarimétrique avec l'échantillon puis la remplir.
4. Ajuster la position de l'analyseur à l'aide de la molette afin d'observer à nouveau l'équi-pénombre.
5. Relever la valeur du pouvoir rotatoire.
6. Vider la cellule et la nettoyer avec de l'éthanol.

Les bulles d'air peuvent provoquer des phénomènes de diffraction ou de diffusion de la lumière. La longueur traversée par la lumière dans l'échantillon peut aussi varier.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Détermination des proportions en (+)-limonène et en (-)-limonène dans la peau d'orange

Le limonène existe sous deux formes énantiomères notées (+)-limonène et (-)-limonène représentées ci-dessous :



Représentation spatiale du (+) et (-)-limonène et pouvoirs rotatoires spécifiques associés, $[\alpha_+]_D^{25}$ et $[\alpha_-]_D^{25}$ dans l'éthanol.

Il a été extrait de peaux d'orange par hydrodistillation (fiche 26).

La proportion des deux énantiomères peut être déterminée par une mesure de polarimétrie. Pour cela, une solution éthanolique de distillat d'extrait de peau d'oranges a été fabriquée (0,5 g.L⁻¹). Le pouvoir rotatoire α de la solution a ensuite été mesuré à l'aide d'un polarimètre de Laurent.

L'expérience a été réalisée dans des conditions de reproductibilité par 12 élèves qui obtiennent les valeurs de α suivantes (notées α_i) :

Élève n° i	1	2	3	4	5	6
$\alpha_i / ^\circ$	4,92	4,87	4,98	5,08	4,63	4,51
Élève n° i	7	8	9	10	11	12
$\alpha_i / ^\circ$	4,73	4,87	5,25	5,11	4,53	5,25

En calculant la moyenne arithmétique sur l'ensemble des valeurs trouvées on obtient (fiche 3) :

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} \alpha_i = 4,89^\circ$$

De plus, l'écart-type expérimental vaut :

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{1}{12-1} \sum_{i=1}^{12} (\alpha_i - \bar{\alpha})^2} = 0,26^\circ$$

L'incertitude sur la mesure de α est donc :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{12}} s_{\text{exp}} = \frac{1}{\sqrt{12}} 0,26 = 0,07^\circ$$

On obtient finalement :

$$\alpha = 4,89 \pm 0,07^\circ$$

Or d'après la loi de Biot, on a :

$$\alpha = (x [\alpha_+]_{\text{D}}^{25} + (1-x) [\alpha_-]_{\text{D}}^{25}) \ell c_0$$

avec c_0 la concentration en limonène ((+) et (-)) de la solution à analyser et x la fraction molaire en (+)-limonène. Ainsi :

$$x = \frac{\alpha / (\ell c_0) - [\alpha_-]_{\text{D}}^{25}}{[\alpha_+]_{\text{D}}^{25} - [\alpha_-]_{\text{D}}^{25}}$$

En reportant la valeur trouvée pour $\bar{\alpha}$ dans l'expression précédente on obtient :

$$\bar{x} = 96,171 \%$$

et en faisant de même avec l'incertitude sur α on a :

$$\Delta x = 0,007 = 0,7 \%$$

D'où le résultat final :

$$x = 96,2 \pm 0,7 \%$$

On en déduit que la peau d'orange contient très majoritairement du (+)-limonène.

La même manipulation peut être réalisée avec des peaux de citron. Dans ce cas, le (+)-limonène est présent à hauteur de 60 % environ. La variation du rapport des deux énantiomères est responsable des odeurs différentes dans les deux fruits : les récepteurs olfactifs étant chiraux, ils sont sensibles à des proportions différentes en (+) et (-)-limonène.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Y a-t-il d'autres types de polarimètres ?

Des polarimètres à affichage numérique existent également. Ils fonctionnent sur le même principe que le polarimètre de Laurent : des boutons-poussoir permettent de faire tourner l'analyseur jusqu'à obtenir l'équi-pénombre. La valeur du pouvoir rotatoire mesuré peut ensuite être lue sur un écran à affichage numérique. D'autre part, on peut rencontrer des polarimètres numériques automatiques. Dans ce cas, l'appareil fournit automatiquement la valeur de l'angle de déviation. Ces polarimètres automatiques peuvent être interfacés avec un ordinateur pour faciliter le traitement des données. Ils possèdent généralement un système de régulation de la température de l'échantillon à analyser.

Fiche n°24

Chromatographie sur colonne

La **chromatographie sur colonne** est une **méthode de purification** couramment utilisée en chimie organique afin de séparer les constituants d'un mélange. Contrairement à la chromatographie sur couche mince (CCM) qui est une technique essentiellement analytique, la chromatographie sur colonne est utilisée en **chimie préparative**. Elle permet, en effet, de purifier une quantité importante de produit (pouvant aller jusqu'à plusieurs grammes) pour une utilisation ultérieure en synthèse.

Principe de la technique

La séparation des produits d'un mélange repose sur **les mêmes principes que la CCM**, à savoir leurs affinités relatives pour une **phase mobile** et une **phase stationnaire**. Lors d'une chromatographie sur colonne, l'**adsorbant** placé dans la colonne constitue la phase stationnaire tandis que l'**éluant** qui se déplace **par gravité** (et parfois sous l'effet d'une surpression) constitue la phase mobile.

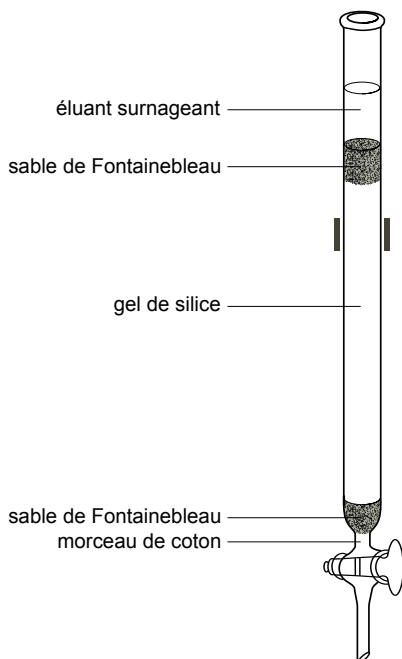


Schéma d'une colonne de chromatographie. ■ : Fixations fermes avec une pince plate.

Choix de l'éluant

Comme en CCM, l'éluant (caractérisé par sa polarité et sa proticité) est choisi en fonction de la nature des molécules à séparer. Des **mélanges de différents solvants** peuvent être réalisés pour ajuster la polarité de l'éluant.

CCM préparatoires

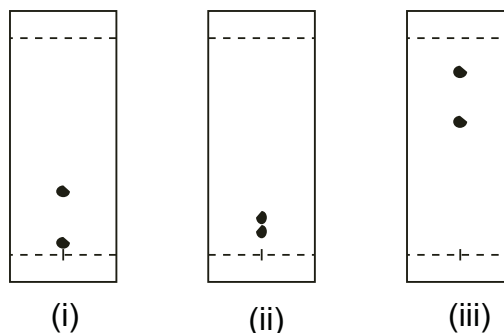
La migration des produits peut varier entre la CCM et la chromatographie sur colonne à cause de la différence de granulométrie entre les adsorbants employés.

Avant d'entreprendre une chromatographie sur colonne, des CCM sont réalisées avec des éluants différents afin de déterminer les conditions de séparation optimales.

Une bonne séparation nécessite que :

- les composés ne migrent pas au-delà du **premier tiers de la plaque** ;
- les taches soient **suffisamment séparées**.

On donne ci-dessous trois exemples de CCM réalisées dans trois éluants différents avec la même phase stationnaire :



Exemples de CCM préparatoires.

Dans certains cas rares, un des composés migre avec le front de l'éluant alors que l'autre reste quasiment sur la ligne de dépôt. Une simple filtration sur l'adsorbant (placé dans un entonnoir Büchner par exemple) est alors envisageable.

- **CCM (i)** : les taches sont nettement séparées tout en restant dans le premier tiers de la plaque : l'éluant utilisé est adapté pour réaliser la chromatographie sur colonne.
- **CCM (ii)** : les taches sont encore dans le premier tiers de la plaque mais elles sont peu séparées. La séparation sur la colonne est possible mais risque d'être plus difficile et va nécessiter d'augmenter la quantité d'adsorbant par rapport au cas (i) (voir « Choix de la phase stationnaire »).
- **CCM (iii)** : les composés sont trop peu retenus par la phase stationnaire. La migration dans la colonne risque d'être trop rapide pour que la séparation soit efficace (les constituants du mélange ne vont pas avoir le temps de se séparer avant de sortir de la colonne). L'éluant utilisé est trop polaire et doit être changé.

Mélange de solvants et gradient de polarité

Le solvant le plus polaire que l'on peut utiliser est le méthanol. Toutefois, la fraction de méthanol ne doit pas être supérieure à environ 20 % au risque de dissoudre la silice.

Si l'éluant est un mélange de solvants, la séparation peut être réalisée soit en utilisant le même mélange tout au long de l'élution, soit en augmentant graduellement la polarité de l'éluant au cours de l'élution : on réalise alors un **gradient de polarité**. Cette méthode permet d'entraîner successivement l'ensemble des composés présents dans le mélange.

Choix de la phase stationnaire

Propriétés acido-basiques des adsorbants

On distingue principalement deux types d'adsorbant : la **silice** et l'**alumine**. La silice possède un **caractère acide** alors que l'alumine existe sous des **formes acide, basique ou neutre**.

Le choix de l'adsorbant dépend ainsi de la stabilité des produits à chromatographier. Par exemple, de l'alumine neutre doit être utilisée pour purifier des alcools tertiaires qui pourraient se déshydrater sur une colonne de silice ou d'alumine acide. À l'inverse, un ester peut être saponifié sur une colonne d'alumine basique. Il peut donc être purifié sur alumine neutre.

Quantité d'adsorbant utilisée

La quantité d'adsorbant utilisée dépend principalement de deux facteurs : la **masse de l'échantillon à purifier** et la **difficulté de la séparation**. Le tableau suivant indique la quantité approximative d'adsorbant utilisée par gramme d'échantillon à purifier :

Séparation « facile » (cas de la CCM (i))	environ 30 g pour 1 g de produit
Séparation « difficile » (cas de la CCM (ii))	jusqu'à 100 g pour 1 g de produit

Mise en œuvre pratique

Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant n'est pas introduit en poudre dans la colonne mais sous la forme d'un **gel** (mélange d'adsorbant et d'éluant).

Le gel est préparé en ajoutant par **petites portions** l'adsorbant dans un bécher contenant l'éluant. Le mélange est homogénéisé à chaque ajout à l'aide d'une baguette de verre. Le gel obtenu doit être suffisamment fluide pour pouvoir couler sur les parois de la colonne lors de son remplissage : la quantité d'éluant utilisée est ajustée en conséquence.

Sécurité : l'adsorbant en poudre est composé de grains de taille micrométrique, son inhalation est dangereuse. Il est nécessaire de porter un masque et de travailler sous hotte.

Si un gradient de polarité est réalisé lors de l'éluion, le gel est préparé en utilisant le solvant le moins polaire.

La silicose est une maladie pulmonaire grave résultant d'une exposition prolongée à la silice en poudre.

Remplissage de la colonne

Il s'agit de l'étape la plus délicate : un mauvais remplissage compromet l'efficacité de la séparation.

1. Placer un petit **morceau de coton** au fond de la colonne afin de retenir son contenu. Le tasser légèrement avec une baguette en verre. **Fixer fermement** la colonne de chromatographie, robinet fermé, en s'assurant de sa **verticalité** (schéma a).
2. Verser approximativement 5 cm d'éluant dans la colonne.

Certaines colonnes de chromatographie sont munies à leur base d'une plaque d'arrêt en verre fritté de façon à empêcher le passage de l'adsorbant. Dans ce cas, le coton est inutile.

3. Ajouter environ 1 cm de **sable de Fontainebleau**. S'assurer que la surface est horizontale (schéma **b**). La couche de sable permet d'obtenir une couche d'adsorbant horizontale.
4. Introduire une première portion du gel. Faire **couler le gel lentement sur les parois** afin de ne pas déformer la couche de sable. Les particules en suspension se déposent lentement.
5. **Tapoter** continuellement les parois de la colonne pour assurer un tassement efficace du gel et obtenir un adsorbant homogène. Ouvrir le robinet pour évacuer le surplus d'éluant sans assécher la silice. À l'aide d'une pipette Pasteur, rincer les parois avec de l'éluant afin d'entraîner le gel qui pourrait y adhérer.
6. Ajouter le reste de gel par petites portions. Vérifier que la couche supérieure d'adsorbant est **parfaitement horizontale** et qu'il n'y a **ni fissure ni bulle d'air** (schéma **c**). Toute hétérogénéité compromet l'efficacité de la séparation en modifiant la vitesse de migration en fonction de la distance à l'axe de la colonne.
7. Ajuster le niveau d'éluant à 2 ou 3 cm au-dessus de la couche supérieure d'adsorbant puis ajouter environ 1 cm de sable de Fontainebleau (schéma **d**). Tapoter la colonne pour tasser le sable.

Une seconde couche de sable permet de ne pas déformer la couche supérieure d'adsorbant lors du dépôt du mélange à séparer et des ajouts d'éluant.

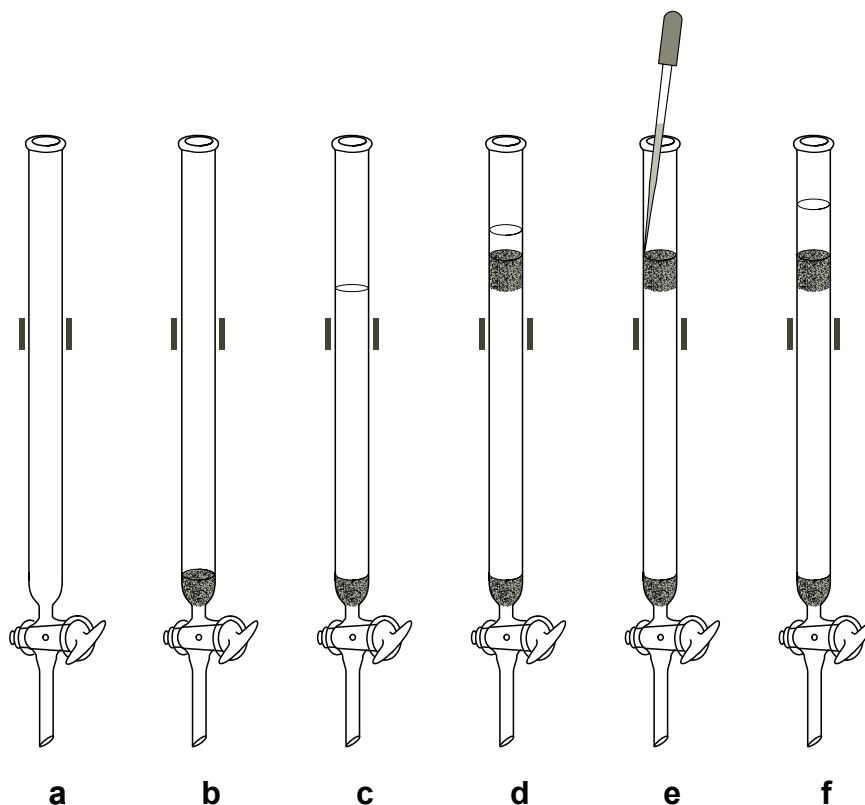
Il est important de ne jamais laisser la colonne s'assécher! Dans le cas contraire, des canaux peuvent se former et créer ainsi des chemins préférentiels pour le passage des composés à purifier.

Dépôt du mélange à purifier

Que le mélange à purifier soit liquide ou solide, il est préalablement **dilué dans un minimum de solvant** d'éluant (le moins polaire). Le dépôt est ensuite réalisé en suivant les étapes décrites ci-dessous.

1. Ajuster le niveau d'éluant de façon à **affleurer la surface du sable**.
2. À l'aide d'une pipette Pasteur, réaliser le dépôt **le plus près possible de la surface de sable** en touchant la paroi de la colonne avec l'extrémité de la pipette (schéma **e**). Faire pivoter circulairement l'extrémité de la pipette sur la paroi de manière à obtenir un dépôt cylindrique fin et uniforme.
3. Ouvrir le robinet de la colonne jusqu'à l'assèchement du sable pour que le dépôt pénètre dans la couche d'adsorbant. S'il y a une quantité importante à déposer, faire pénétrer entre chaque dépôt.
4. Si besoin, ajouter, à l'aide d'une pipette Pasteur, le minimum d'éluant de façon à laver les parois. Faire à nouveau pénétrer dans l'adsorbant.
5. Ajouter quelques centimètres d'éluant à l'aide d'une pipette Pasteur en contact avec les parois de la colonne (schéma **f**). Les ajouts ultérieurs peuvent être effectués plus rapidement avec un erlenmeyer (tout en prenant garde à ne pas perturber la couche supérieure d'adsorbant).

Le dépôt doit être le plus fin possible. Sinon, les ajouts d'éluant pour rincer les parois vont conduire à la formation d'un anneau épais, donc à une mauvaise séparation.



Quelques étapes décrivant la préparation d'une chromatographie sur colonne. ■ : Fixations fermes avec une pince plate.

Élution

1. Régler le débit en bas de colonne au **goutte à goutte** (1 à 2 gouttes par seconde).
2. Recueillir des **fractions** de volume constant dans des **tubes numérotés**.

Suivi de la chromatographie

Au cours de l'élution, des **CCM** sont réalisées sur les fractions recueillies afin d'**identifier** les composés présents.

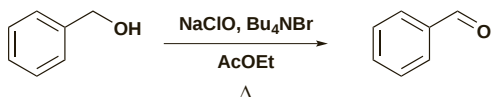
Dans le cas de l'utilisation d'un gradient de solvant, ces CCM permettent aussi de déterminer le moment où la polarité de l'éluant peut être augmentée.

Finalement, les fractions correspondant au produit désiré sont **réunies** puis le solvant est éliminé à l'**évaporateur rotatif**.

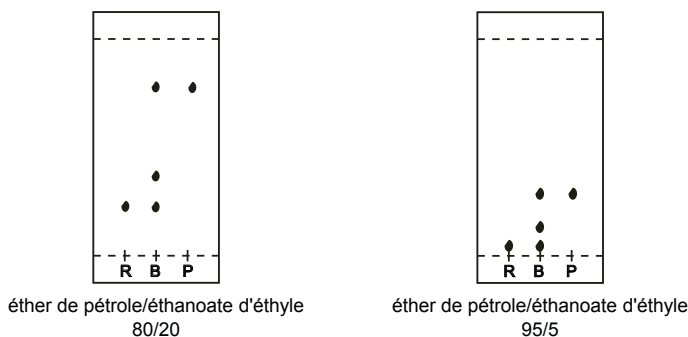
Pour accélérer l'élution, il est possible de pousser l'éluant avec du gaz comprimé. Cependant, il faut être très précautionneux lorsqu'on utilise cette méthode afin de ne pas former de fissures dans l'adsorbant suite à une variation trop rapide de pression.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Considérons la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par l'eau de Javel :



À l'issue de la réaction, une CCM sur gel de silice a été réalisée dans un éluant éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (80/20) (plaque de gauche).



Le point R correspond au dépôt de l'alcool, le point P au dépôt de l'aldéhyde pur et le point B au brut réactionnel.

On observe trois taches sur la plaque. La plus basse correspond à l'alcool et la plus haute à l'aldéhyde. La tache intermédiaire ne correspond ni au réactif ni au produit.

On en déduit que :

- la réaction n'a pas été totale puisqu'il reste du réactif de départ ;
- une impureté inconnue est présente.

On se propose de purifier le brut réactionnel par chromatographie sur colonne.

Détermination des conditions d'élution

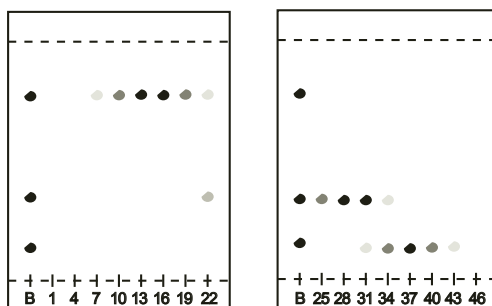
On remarque que lorsque l'éluant éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (80/20) est utilisé, les taches sortent du premier tiers de la plaque : les composés sont trop peu retenus pour être séparés efficacement avec cet éluant. Plusieurs CCM préparatoires sont donc réalisées en faisant varier la polarité de l'éluant pour satisfaire les deux conditions présentées dans la partie « Choix de l'éluant ». Une CCM satisfaisante est obtenue avec l'éluant éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (95/5). La plaque obtenue est présentée sur la figure précédente (plaque de droite).

La masse du brut réactionnel à purifier est de 500 mg. On utilise donc une masse m de silice :

$$m = 0,5 \times 30 = 15 \text{ g}$$

Déroulement de la chromatographie

Le brut réactionnel est dilué dans un minimum d'éther de pétrole puis déposé en haut de la colonne. On réalise ensuite l'élution avec l'éluant éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (95/5). Des fractions de volume constant sont recueillies dans des tubes numérotés et on réalise des CCM dans un éluant éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (80/20) afin de suivre le déroulement de la purification (pour gagner du temps toutes les fractions ne sont pas analysées). Une fois sèches, les plaques sont révélées sous lampe UV. Elles sont présentées ci-dessous.



Plaques obtenues lors de l'élution. Le point B correspond au dépôt du brut réactionnel tandis que les nombres correspondent aux différentes fractions recueillies.

L'analyse CCM montre qu'on recueille successivement :

- l'éluant seul (fractions 1 à 4) ;
- le benzaldéhyde (fractions 7 à 19) ;
- un mélange d'aldéhyde et d'impureté (fraction 22) ;
- l'impureté seule (fractions 25 à 28) ;
- un mélange d'impureté et d'alcool benzylique (fractions 31 à 34) ;
- l'alcool seul (fractions 37 à 43).

Les fractions 7 à 19 sont ensuite réunies et le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour récupérer le benzaldéhyde pur pour une utilisation ultérieure. Les fractions 5, 6, 20 et 21 vont être analysées par CCM avant d'être ajoutées aux fractions 7 à 19 ou éliminées.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Existe-t-il d'autres méthodes chromatographiques utilisant des colonnes ?

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est une technique utilisée à des fins analytiques en laboratoire. L'échantillon est vaporisé et injecté en sommet de colonne. Un gaz inerte joue le rôle de phase mobile. La phase stationnaire est soit solide soit constituée d'une phase liquide immobilisée sur un support inerte.

La Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance ou Haute Pression (CLHP) peut être analytique ou préparative. Son principe est analogue à celui présenté dans cette fiche. Cependant, afin d'améliorer l'efficacité de la séparation, des adsorbants de granulométrie très faible (5 à 10 μm) sont utilisés. L'éluant est alors injecté sous des pressions de plusieurs centaines de bars de façon à obtenir un débit satisfaisant.

Dans les deux cas, un détecteur (spectrophotomètre UV-visible, spectromètre de masse...) est placé en sortie de colonne afin de mesurer le **temps de rétention** sur la colonne de chacun des constituants du mélange permettant ainsi de les identifier et de déterminer leurs proportions relatives.

L'échantillon à purifier est-il toujours déposé en solution ?

Lorsque l'échantillon est trop peu soluble dans l'éluant, un dépôt « solide » peut être réalisé. Un mélange constitué du produit à purifier, d'un peu de silice et de solvant est préparé. Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le produit est alors adsorbé sur la silice. Il est déposé en haut de la colonne et recouvert d'une couche de sable de Fontainebleau. L'élution est menée comme précédemment.

Fiche n°25

Recristallisation

À la suite des étapes de traitement du brut réactionnel, le produit d'intérêt contient souvent des **impuretés**. Si c'est un **solide**, une **recristallisation** permet dans la plupart des cas de le purifier efficacement.

Cette technique est basée sur la **différence de solubilité à chaud et à froid** du produit et des impuretés dans un solvant ou un mélange de solvants.

Les impuretés peuvent être mises en évidence par une analyse CCM (fiche 20) ou par la mesure d'une température de fusion (fiche 21).

Principe de la technique

Une recristallisation consiste à **solubiliser à chaud** un composé solide impur dans un **minimum de solvant** dans lequel le solide pur est **insoluble à froid**. En refroidissant, le solide **recristallise**, débarrassé d'une grande partie des impuretés qui restent en solution. Un **essorage** permet enfin d'éliminer le solvant et d'isoler le solide purifié.

Choix du solvant

Un bon solvant de recristallisation est tel que :

Le composé d'intérêt y est...	soluble à chaud	insoluble à froid
Les impuretés y sont...	solubles à chaud	solubles à froid

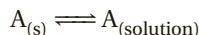
Par ailleurs, il est préférable d'utiliser un solvant dont la température d'ébullition est peu élevée afin de ne pas détériorer la molécule d'intérêt (parfois fragile).

Solvant	Formule	T _{éb} / °C
Acétone	CH ₃ COCH ₃	56
Acétate d'éthyle	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	79
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	81
Eau	H ₂ O	100
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	110
Butan-1-ol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117
Acide acétique	CH ₃ COOH	118

Solvants usuels de recristallisation et températures d'ébullition sous 1 bar.

Phénomènes mis en jeu

Considérons l'équilibre de dissolution d'un composé solide A dans un solvant à la température T :



caractérisé par l'enthalpie standard de réaction de dissolution $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(T)$ et la constante de solubilité :

$$K_s = \frac{a(A_{(solution)})_{\text{éq}}}{a(A_{(s)})_{\text{éq}}} = \frac{[A_{(solution)}]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{s(A)}{c^\circ}$$

où a désigne les activités et $s(A)$ la solubilité du composé A (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ainsi, il y a cristallisation tant que le quotient réactionnel Q est supérieur à K_s :

$$Q = \frac{a(A_{(solution)})}{a(A_{(s)})} > K_s \iff [A_{(solution)}] > s(A) \quad (1)$$

La dissolution d'un solide étant généralement endothermique ($\Delta_{\text{diss}} H^\circ > 0$), la constante de solubilité K_s augmente avec la température d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{diss}} H^\circ}{R T^2}$$

Ainsi, pour la majorité des solides, la **solubilité** $s(A)$ **augmente avec la température**. Lorsque le solvant de recristallisation est porté au **reflux**, le composé et les impuretés sont donc plus solubilisés.

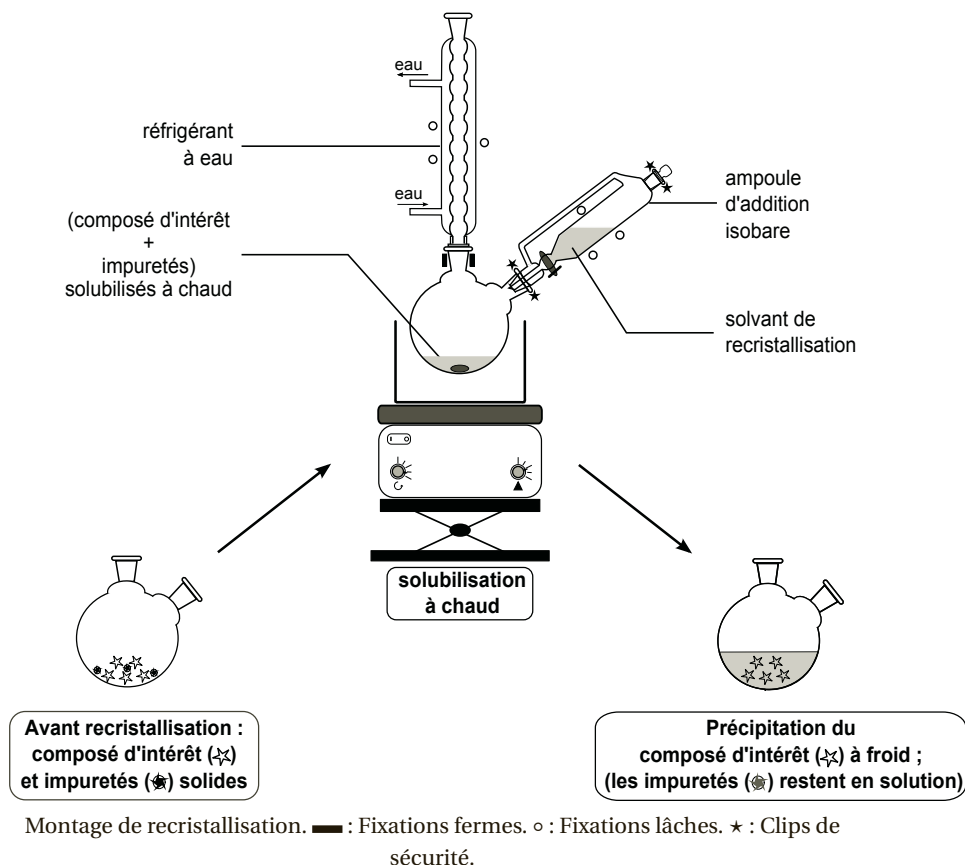
A contrario, quand la solution est refroidie, la solubilité diminue jusqu'à ce que la condition (1) soit réalisée : le composé **recristallise**. Si une trop grande quantité de solvant est utilisée, le composé y sera en partie ou en totalité soluble à froid, diminuant le rendement de recristallisation voire empêchant cette dernière. Le **minimum** de solvant doit donc être employé.

Les **impuretés** étant idéalement en faible quantité, elles ne vérifient pas la condition (1) et **restent en solution**.

De plus, la solubilisation permet de libérer les impuretés prisonnières du composé solide et les rend accessibles au solvant. Un simple lavage avec le solvant ne permettrait pas une purification efficace du composé.

Mise en œuvre pratique

Une recristallisation entraîne nécessairement une baisse du rendement global de la réaction (une partie du produit reste en solution). Avant de l'entreprendre, il convient donc de justifier son intérêt avec une analyse de la pureté du produit par une chromatographie sur couche mince et/ou une mesure de température de fusion.



1. Placer le composé à purifier dans un **ballon bicol** comportant un barreau aimanté et l'insérer dans un montage de **chauffage à reflux** (fiche 13).
2. Adapter une **ampoule de coulée** (ou **ampoule d'addition isobare**) remplie avec le solvant de recristallisation sur le rodage latéral du ballon.
3. Recouvrir le solide avec le **minimum** de solvant.
4. Chauffer de sorte à porter le milieu au **reflux du solvant**.
5. Si le solide est totalement dissous, arrêter le chauffage, baisser le support élévateur et déplacer le système de chauffage pour ramener le système à température ambiante. Sinon, ajouter du solvant par petites quantités jusqu'à **dissolution complète**. Prendre soin d'attendre le **rétablissement du reflux** entre chaque ajout.
6. Laisser le ballon revenir à température ambiante lentement.
7. Une fois le solide recristallisé, l'essorer (les impuretés restent dans le filtrat) et le laver à l'aide du solvant de recristallisation préalablement refroidi (afin de re-solubiliser le moins de produit possible).
8. Une fois séché sur un entonnoir Büchner ou à l'étuve, mesurer de nouveau sa température de fusion et/ou contrôler sa pureté par une chromatographie sur couche mince.

Le solvant de recristallisation peut être ajouté chaud dans l'ampoule de coulée.

Que faire si le solide ne précipite pas ?

Un bain de glace comporte de la glace pilée et de l'eau pour améliorer le contact avec le ballon.

- On peut abaisser la solubilité du solide en plongeant le ballon dans un **bain de glace**. Il est aussi possible d'ajouter un solvant dans lequel le produit pur est peu soluble pour le faire précipiter.
- Parfois, un blocage cinétique peut empêcher la précipitation même si les conditions thermodynamiques (température et quantités de matière) sont favorables. Le système est alors dans un **état métastable**. Le franchissement de la barrière d'activation peut se faire suite à un apport supplémentaire d'énergie. Ainsi, la précipitation peut débuter :
 - en grattant l'intérieur du ballon avec une baguette en verre : des micro-éclats de verre sont créés, jouant le rôle de **point de nucléation** ;
 - en **ensemencant** le mélange avec un cristal du composé pur (si l'on en dispose) ;
 - en tapotant les parois du ballon.
- Si trop de solvant a été ajouté, la recristallisation n'a pas lieu. Il est alors nécessaire d'éliminer tout le solvant à l'évaporateur rotatif et de recommencer le protocole.

POUR ALLER PLUS LOIN...**Que faire si des impuretés restent insolubles à chaud ?**

Une filtration à chaud permet de les éliminer. La solution encore chaude est filtrée à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'une fiole à vide préalablement placés à l'étuve. Les impuretés insolubles à chaud restent alors sur le filtre, le composé et les impuretés solubles à chaud se trouvent dans le filtrat. Le produit cristallise alors dans le filtrat lors du retour à température ambiante. Il est ensuite isolé par essorage.

Si ces impuretés insolubles à chaud sont trop fines pour être filtrées, du noir de carbone (forme amorphe de carbone) peut être ajouté. Celui-ci adsorbe les impuretés et les particules formées peuvent alors être filtrées à chaud.

Qu'advient-il en cas de refroidissement trop rapide ?

Lors d'un refroidissement trop rapide, le solide piège une grande partie des impuretés rendant la purification peu efficace. Il n'est donc pas recommandé de refroidir le ballon directement avec un bain d'eau glacée. La méthode décrite plus haut (refroidissement jusqu'à température ambiante puis éventuellement utilisation d'un bain de glace) permet généralement une croissance homogène des cristaux.

Peut-on utiliser des co-solvants ?

Quand aucun solvant n'est adapté, l'utilisation d'un mélange de solvants peut s'avérer pertinente. La dissolution du produit à purifier s'effectue à chaud dans le solvant le plus polaire puis l'autre solvant est ajouté jusqu'à l'apparition d'un trouble au reflux. Après refroidissement, le solide est essoré. Les paires de solvants communément utilisées sont : eau-éthanol, eau-acétone, dichlorométhane-éther de pétrole.

La solubilité augmente-elle toujours avec la température ?

La solubilité de certains solides diminue avec la température, comme le carbonate de calcium CaCO_3 (ou calcaire) dans l'eau. Ceci explique les dépôts calcaires dans les conduites d'eau chaude.

Fiche n°26

Distillation

La **distillation** est une méthode de **séparation des constituants d'un mélange liquide**. Cette technique permet :

- de purifier un brut réactionnel à la fin d'une synthèse ;
- d'isoler un composé à partir d'une substance naturelle ;
- de déplacer un équilibre par élimination d'un produit de la réaction.

Selon le but de l'opération et la miscibilité des composés à l'état liquide, plusieurs montages existent et les conditions opératoires doivent être adaptées.

Dans cette fiche, on suppose que le mélange liquide à séparer contient uniquement deux espèces chimiques notées A et B.

UN PEU D'HISTOIRE

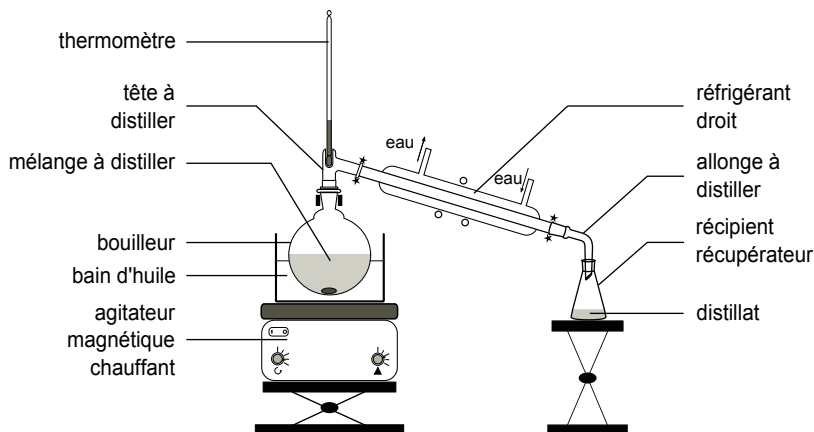
Le principe de la distillation est connu depuis plusieurs milliers d'années. D'abord mise à profit par les alchimistes pour purifier les substances naturelles, elle a ensuite été longtemps utilisée par les bouilleurs de crus pour obtenir liqueurs et eaux de vie.

Distillation simple ou élémentaire

La **distillation élémentaire** est utilisée pour séparer des composés dont les températures d'ébullition sont très différentes. Elle permet, par exemple, de purifier des solvants volatils contenant des impuretés (comme de l'eau ou des molécules organiques peu volatiles).

Dans cette fiche, la fraction molaire en composé i d'une phase liquide est notée x_i alors que celle d'une phase gaz est notée y_i .

Dispositif expérimental



Montage de distillation simple. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

Le mélange à distiller est placé dans un ballon appelé **bouilleur** qui est chauffé à une température suffisante pour observer l'ébullition. Il est surmonté d'une **tête à distiller** reliée à un réfrigérant à eau latéral dans lequel les vapeurs **se condensent**. Le liquide formé, appelé **distillat**, tombe dans un récipient récupérateur, généralement un erlenmeyer. Un **thermomètre** est placé à l'entrée du réfrigérant afin de contrôler la température des vapeurs qui y pénètrent. De la pierre ponce ou une olive aimantée sont introduites dans le bouilleur afin de **réguler l'ébullition** et d'éviter un retard à l'ébullition.

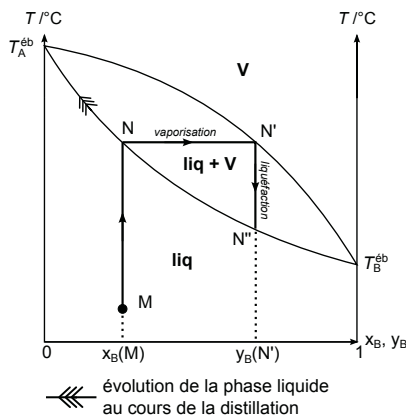
Parfois, le réfrigérant, la tête à distiller et l'allonge à distiller forment une unique pièce de verrerie.

Des micro-bulles d'air, emprisonnées dans la pierre ponce sont relâchées pendant le chauffage et permettent de réguler l'ébullition.

Diagramme binaire

Aucune supposition sur l'idéalité du mélange n'est réalisée.

Considérons par exemple que A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide et supposons que le diagramme binaire sous 1 bar associé est un simple fuseau comme présenté ci-dessous.



Le système initial est représenté par le point M et possède une fraction molaire $x_B(M)$ en composé B. Lors du chauffage, le point représentatif du système monte verticalement et la première bulle de vapeur apparaît au point N. Elle a la composition $y_B(N') > x_B(M)$. La vapeur est donc **plus riche en constituant le plus volatil** (ici B) que le liquide initialement dans le bouilleur. Cette vapeur monte dans la tête à distiller, se condense dans le réfrigérant à eau (point N'') et retombe sous forme liquide dans le récipient récupérateur. Ce dernier a donc une composition $x_B(N'') = y_B(N')$: le distillat est enrichi en B par rapport au mélange initial.

Au fur et à mesure, le liquide contenu dans le bouilleur s'appauvrit en B : le point N se déplace donc vers la gauche du diagramme.

Finalement, A reste seul dans le bouilleur tandis que le distillat s'est enrichi en B par rapport au liquide initial.

Même si cette méthode ne permet pas d'isoler B pur, la séparation est d'autant plus efficace que l'écart entre les températures d'ébullition des deux constituants est important ce qui est généralement le cas si le composé à purifier est un solvant organique volatil. On considère qu'une distillation simple est une méthode de séparation efficace si les températures d'ébullition des deux composés diffèrent d'au moins 80 °C. Dans le cas contraire, une **distillation fractionnée** est envisagée.

Distillation fractionnée

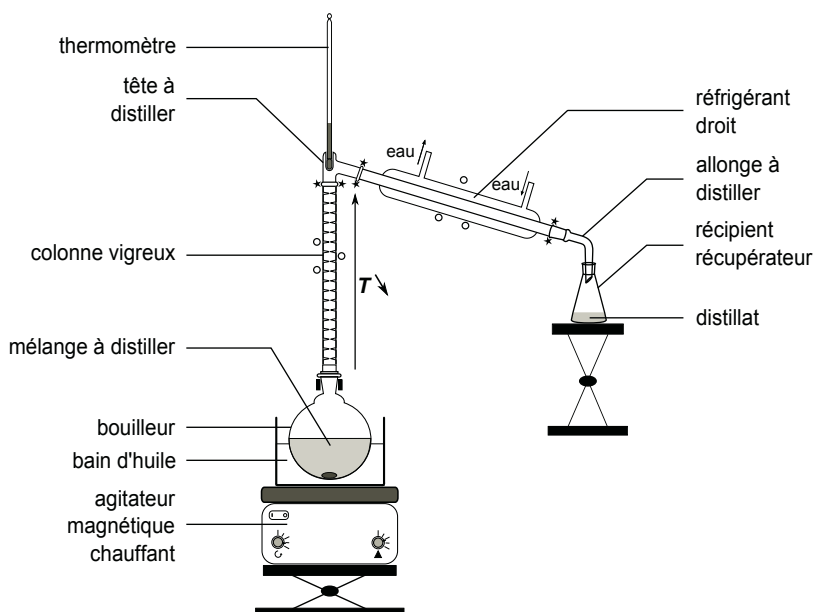
La **distillation fractionnée** consiste en une succession de distillations simples dans une pièce de verrerie appelée **colonne à distiller**. La colonne la plus couramment utilisée au laboratoire est une **colonne Vigreux** qui possède des pointes sur sa paroi interne sur lesquelles les vapeurs se condensent puis le liquide obtenu se vaporise à nouveau. Une succession d'équilibres liquide-vapeur s'établissent ainsi le long de la colonne.

La distillation fractionnée permet, entre autres, de **purifier** un brut réactionnel ou de **déplacer un équilibre** (en éliminant un produit d'une réaction équilibrée au fur et à mesure).

Dispositif expérimental

La colonne Vigreux s'insère dans le montage de distillation simple, entre le bouilleur et la tête à distiller comme illustré par la figure ci-dessous.

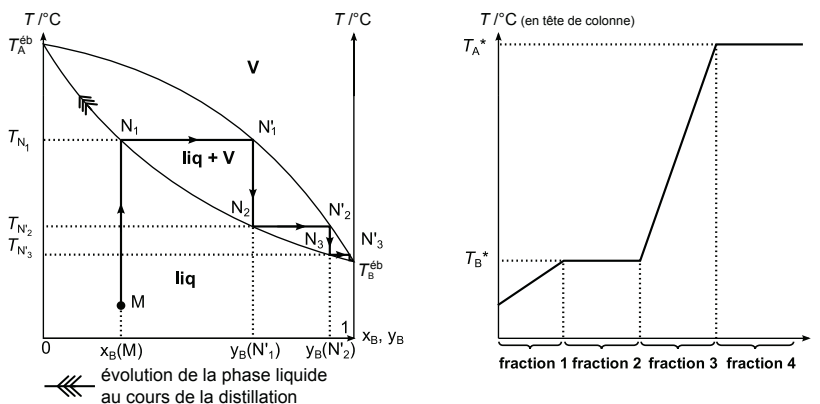
La colonne Vigreux ne doit pas être confondue avec un réfrigérant à eau. En particulier, elle n'est pas refroidie par circulation d'eau.



Montage de distillation fractionnée. — : Fixations fermes. o : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

Diagramme binaire

Considérons le même système binaire (A,B) que précédemment et le diagramme binaire associé ci-dessous.



Le mélange initial de composition $x_B(M)$ est chauffé jusqu'à apparition de la première bulle de vapeur au point N_1 de composition $y_B(N'_1)$ à la température T_{N_1} .

La température décroît lorsqu'on monte dans la colonne.

La vapeur formée monte dans la colonne Vigreux et y est refroidie. Elle se condense au point N_2 pour donner un liquide de même composition. Un **équilibre liquide-vapeur** s'établit à nouveau dans la colonne à la température T_{N_2} et la vapeur de composition $y_B(N'_2)$ formée monte un peu plus haut dans la colonne, est refroidie puis condensée à la température T_{N_3} . Ce processus itératif de **cycles vaporisation - liquéfaction** se poursuit, les vapeurs formées étant de plus en plus riches en composé le plus volatil (ici B). Si la colonne est suffisamment haute, une vapeur qui ne contient plus que B est finalement obtenue en tête de colonne. Cette vapeur est ensuite condensée dans le réfrigérant à eau pour former le distillat qui ne contient donc que B. Au fur et à mesure de la distillation, le bouilleur s'appauvrit en B. À la fin, le composé A y est pur. Si le chauffage est suffisant, il va se vaporiser à son tour, se condenser dans le réfrigérant et retomber dans le récipient récupérateur.

Courbe d'analyse thermique en tête de colonne

Une **courbe d'analyse thermique en tête de colonne** représente l'évolution de la température mesurée en tête de colonne en fonction du temps. Elle permet de suivre le déroulement de la distillation et donc de savoir quand changer de récipient récupérateur de sorte à isoler les produits purs. Chaque nouveau récipient contient donc une partie du mélange initial appelée **fraction**. Dans l'exemple étudié, cette courbe présente deux plateaux aux températures d'ébullition de B et de A (voir figure de droite ci-avant). Le début de chaque plateau correspond à l'arrivée d'un composé pur en tête de colonne :

Comme la température de fusion d'un solide, la température d'ébullition d'un liquide est un critère de pureté. La température des paliers de la courbe d'analyse thermique est comparée à la valeur tabulée pour A et B purs.

- au début de la distillation, on recueille la fraction 1 appelée **fraction de tête** dans un premier récipient. Elle peut contenir des impuretés très volatiles ;
- quand la température devient constante, un nouveau récipient est utilisé : on récupère la fraction 2 qui contient B pur ;
- dès que la température évolue le récipient est à nouveau changé pour récupérer la fraction 3 appelée **fraction intermédiaire** ;
- quand la température se stabilise à nouveau, un dernier récipient permet de récupérer la fraction 4 contenant A pur.

À la fin de la distillation, le bouilleur peut contenir un résidu solide composé d'impuretés non volatiles. Il faut alors arrêter le chauffage sous peine d'encrasser irréversiblement le fond du ballon.

Plateaux théoriques

Chaque ligne horizontale du diagramme binaire (séquence vaporisation - liquéfaction) constitue un **plateau théorique** de la colonne à distiller. Le nombre de plateaux théorique quantifie le **pouvoir séparateur** de la colonne, d'autant plus grand que le nombre de plateaux théoriques est élevé.

Le nombre de plateaux théoriques d'une colonne dépend :

- de sa hauteur ;
- de sa géométrie interne ;
- de son isolation thermique.

Une colonne de laboratoire de T.P. d'environ 25 cm ne peut pas compter plus de 2 ou 3 plateaux théoriques.

Une estimation du nombre de plateaux théoriques d'une colonne peut être trouvée sur la notice fournie par le fabricant.

Distillation fractionnée sous pression réduite

Quand les composés du mélange ont des températures d'ébullition à pression atmosphérique élevées (supérieures à 150 °C), la distillation est difficile à mettre en œuvre et les systèmes de chauffage usuels sont parfois insuffisants.

Il est alors possible de réaliser une **distillation sous pression réduite** afin de diminuer les températures d'ébullition des composés (fiche 19).

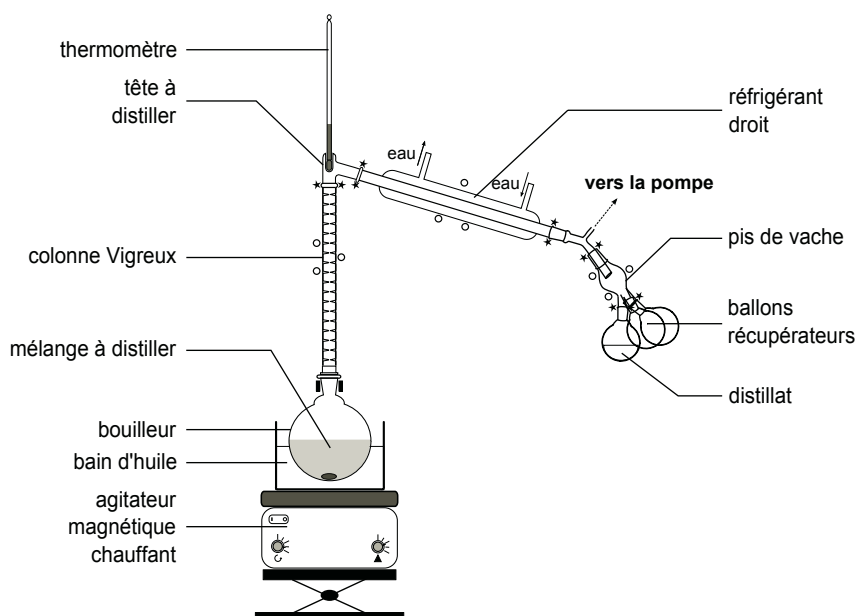
Dispositif expérimental

La pression réduite est obtenue à l'aide d'une **trompe à eau** ou d'une **pompe** comme dans le cas de l'évaporateur rotatif.

Le montage utilisé est le même que pour la distillation fractionnée sous pression atmosphérique. Il doit cependant être fermé pour permettre d'établir une dépression à l'intérieur du système. Le récipient récupérateur est constitué de trois ballons rodés reliés au réfrigérant à l'aide d'un **pis de vache**. Celui-ci peut tourner sur son axe, ce qui permet de changer de ballon récupérateur pendant la distillation sans avoir à ouvrir le montage. L'ensemble des rodages doit être graissé pour assurer l'étanchéité du système.

Des abaques corrélant température et pression permettent d'estimer la température d'ébullition du composé considéré à la pression imposée connaissant sa température d'ébullition à la pression atmosphérique.

Lors d'une distillation sous pression réduite, la pierre ponce ne peut plus jouer le rôle de régulateur de l'ébullition. En effet, l'air qu'elle contient est rapidement aspiré : il n'y a alors plus génération de micro-bulles d'air. Une olive aimantée est donc plutôt utilisée.



Montage de distillation fractionnée sous pression réduite.
 ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

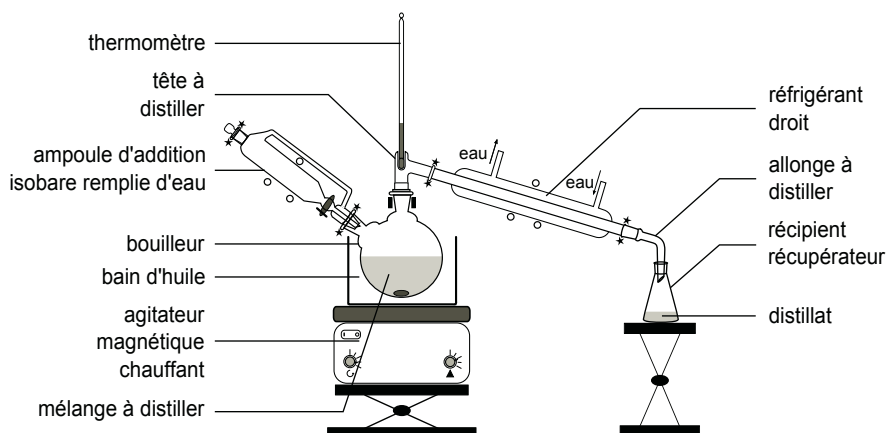
Le principe de la distillation et le déroulement de la manipulation est ensuite similaire à celui de la distillation fractionnée sous pression atmosphérique.

Hydrodistillation

Quand le mélange à purifier est constitué majoritairement d'eau et d'un autre composé **non miscible à l'eau**, une technique de distillation particulière est envisagée, appelée **hydrodistillation**. Elle est particulièrement employée pour isoler une molécule organique peu volatile à partir d'une substance naturelle (huiles essentielles, arômes, *etc.*).

Dispositif expérimental

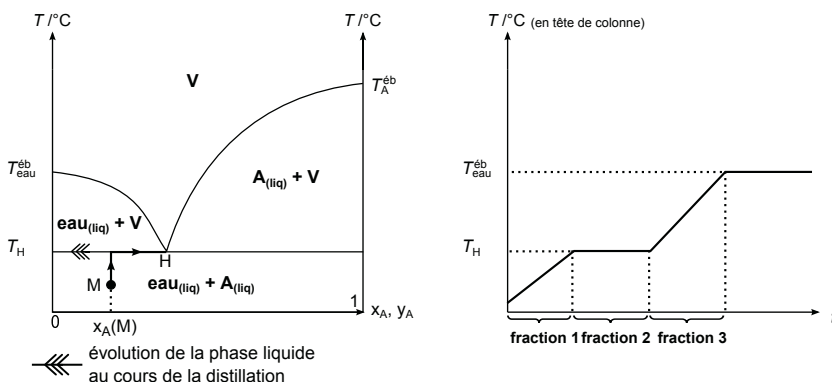
Le montage est le même que celui d'une distillation simple. Le bouilleur est ici un bicol dont le col latéral est surmonté d'une ampoule d'addition isobare remplie d'eau. Cette dernière permet d'ajouter de l'eau dans le bouilleur **de sorte à être toujours en excès d'eau**.



Montage d'hydrodistillation. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

Diagramme binaire

Considérons que le mélange binaire contient de l'eau et le composé A non miscible à l'eau. Le diagramme binaire sous 1 bar associé au système présente un hétéroazéotrope noté H :



Le mélange initial a la composition $x_A(M)$ proche de zéro car un excès d'eau est présent dans le bouilleur. Le système est chauffé jusqu'à apparition de la première bulle de vapeur de composition hétéroazéotropique $x(H)$. La vapeur monte dans la tête à distiller et se condense sur le réfrigérant à eau pour donner un liquide de même composition qui tombe dans le récipient récupérateur. Le mélange s'appauvrit donc en composé A.

En traçant la courbe d'analyse thermique en tête de colonne, la fraction 2, correspondant au passage du mélange hétéroazéotropique, est recueillie. Le distillat apparaît sous la forme de deux phases non miscibles séparables par décantation.

Le montage de Dean-Stark repose sur le même principe (fiche 14). Toutefois, dans ce cas, l'eau est éliminée du milieu réactionnel et non le composé organique.

Intérêt de l'excès d'eau

L'excès d'eau permet de s'assurer que l'hétéroazéotrope est plus riche en A que le mélange de départ. Ainsi, la quantité de matière de A diminue dans le bouilleur. Finalement, la totalité du composé A se trouve dans le distillat.

Mise en œuvre pratique

Selon la technique de distillation utilisée, la mise en œuvre peut varier.

1. Commencer par fixer fermement le bouilleur rempli avec le mélange à distiller, sans dépasser les trois quarts de sa capacité totale. Ajouter de quoi réguler l'ébullition. Réaliser ensuite le montage correspondant à la technique de distillation souhaitée.
2. Relier les tuyaux au réfrigérant latéral et régler le débit d'eau. Installer le système de chauffage.
3. Si besoin, relier le montage au système d'obtention du vide et mettre le montage sous vide.
4. Chauffer le mélange jusqu'à ébullition, puis régler le chauffage pour obtenir un débit régulier en sortie de réfrigérant.
5. Relever la température en tête de colonne (et éventuellement tracer la courbe d'analyse thermique pour un suivi plus précis). Changer le récipient récupérateur quand la température atteint un palier ou arrive à la fin d'un palier.
6. Arrêter le chauffage quand le (ou les) composé(s) attendu(s) a (ont) été récupéré(s) ou quand la quantité de liquide restant dans le bouilleur est insuffisante.
7. Retirer le système de chauffage et laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Dans le cas d'une distillation sous pression réduite, arrêter le système d'obtention du vide une fois que le système est froid.

Penser à graisser l'ensemble des rodages, en particulier en cas de distillation sous pression réduite.

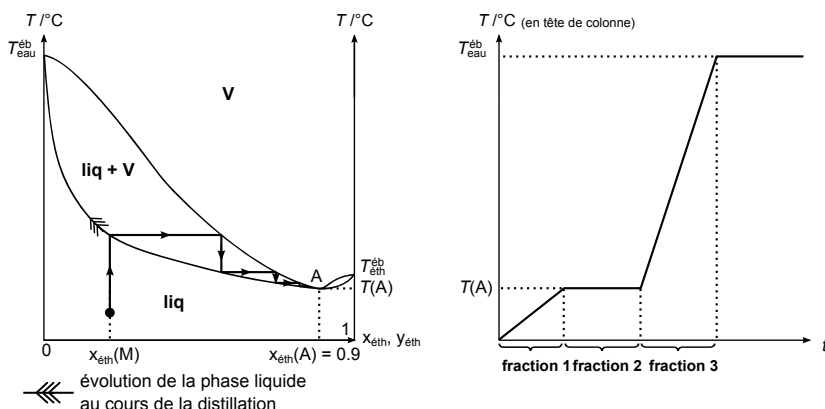
En chauffant excessivement le solide restant ou une solution très concentrée, il est possible de former des espèces très réactives rendant le mélange potentiellement explosif.

Quand la colonne est haute, les vapeurs peuvent avoir des difficultés à atteindre la tête à distiller. Il est alors possible de la **calorifuger** à l'aide d'un manchon isolant (comme du coton entouré le papier aluminium).

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

On se propose de distiller une solution alcoolique à environ 20 % en éthanol pour augmenter son titre. Cette méthode est utilisée couramment pour fabriquer des eaux de vie ou des liqueurs. Pour cela une distillation fractionnée est effectuée.

Le diagramme binaire liquide-vapeur eau/éthanol sous 1 bar est donné ci-dessous. Il présente un azéotrope de fraction molaire en éthanol de 0,9.



Le diagramme montre que la vapeur issue du bouilleur est plus riche en éthanol que le mélange initial. Si la colonne est suffisamment longue, les vapeurs en tête de colonne ont la composition de l'azéotrope soit une fraction massique en éthanol $w_{\text{éth}}$ de :

$$w_{\text{éth}} = \frac{m_{\text{éth}}}{m_{\text{éth}} + m_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{éth}} M_{\text{éth}}}{n_{\text{éth}} M_{\text{éth}} + n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}$$

$$\Rightarrow w_{\text{éth}} = \frac{x_{\text{éth}}(A) M_{\text{éth}}}{x_{\text{éth}}(A) M_{\text{éth}} + (1 - x_{\text{éth}}(A)) M_{\text{eau}}}$$

L'application numérique donne $w_{\text{éth}} = 96 \%$.

Il n'est donc pas possible d'obtenir de l'éthanol à plus de 96 % par une méthode de distillation fractionnée classique. C'est d'ailleurs ce titre d'alcool qui est vendu en pharmacie. L'**éthanol absolu** (100 % d'éthanol) peut être obtenu en ajoutant un adjuvant au mélange à distiller (généralement du benzène) ce qui modifie l'allure du diagramme de phase et en particulier la position de l'azéotrope : on est alors obligé de se placer dans un diagramme ternaire.

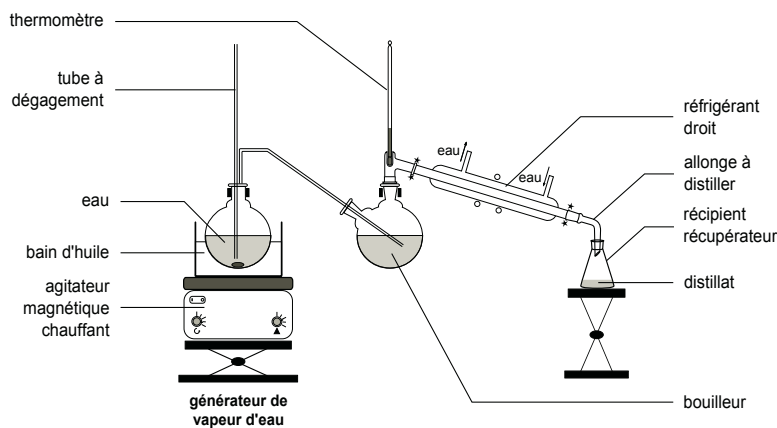
POUR ALLER PLUS LOIN...

Existe-t-il un autre agent régulateur de l'ébullition ?

Lors d'une distillation sous pression réduite, un tube capillaire peut être introduit à la place de l'olive aimantée. Une faible quantité d'air pénètre dans le système *via* le tube capillaire, ce qui engendre un bullage dans le bouilleur suffisant pour assurer une ébullition régulière. Une pince à vis peut être utilisée pour réguler le débit d'air entrant dans le capillaire.

Qu'est-ce que l'entraînement à la vapeur ?

La distillation d'un mélange de substances naturelles présentée dans la partie « hydrodistillation » peut aussi être menée à l'aide d'un montage d'entraînement à la vapeur présenté ci-dessous.



Montage d'entraînement à la vapeur. ■ : Fixations fermes.

○ : Fixations lâches. ★ : Clips de sécurité.

Ce montage comprend un générateur de vapeur qui injecte de la vapeur d'eau dans le bouilleur contenant le composé naturel. Ce dernier, préchauffé préalablement, est chauffé par la vapeur et distillé avec elle. Le composé naturel est entraîné par la vapeur d'eau. De cette façon, il n'est pas chauffé directement. Cette méthode est donc utilisée si le composé à extraire peut se dégrader à chaud comme c'est le cas, par exemple, des essences de fleurs.

Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)

Listes des mentions de danger

Mentions de danger relatives aux dangers physiques

H200 Explosif instable
H201 Explosif; danger d'explosion en masse
H202 Explosif; danger sérieux de projection
H203 Explosif; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection
H204 Danger d'incendie ou de projection
H205 Danger d'explosion en masse en cas d'incendie
H220 Gaz extrêmement inflammable
H221 Gaz inflammable
H222 Aérosol extrêmement inflammable
H223 Aérosol inflammable
H224 Liquide et vapeurs extrêmement inflammables
H225 Liquide et vapeurs très inflammables
H226 Liquide et vapeurs inflammables
H228 Matière solide inflammable
H240 Peut exploser sous l'effet de la chaleur
H241 Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur
H242 Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur
H250 S'enflamme spontanément au contact de l'air
H251 Matière auto-échauffante; peut s'enflammer
H252 Matière auto-échauffante en grandes quantités; peut s'enflammer
H260 Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
H261 Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables
H270 Peut provoquer ou aggraver un incendie; comburant
H271 Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant
H272 Peut aggraver un incendie; comburant
H280 Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur
H281 Contient un gaz réfrigère; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques
H290 Peut être corrosif pour les métaux

Mentions de danger relatives aux dangers pour la santé

H300 Mortel en cas d'ingestion
H301 Toxique en cas d'ingestion
H302 Nocif en cas d'ingestion

H304 Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H310 Mortel par contact cutané
H311 Toxique par contact cutané
H312 Nocif par contact cutané
H314 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315 Provoque une irritation cutanée
H317 Peut provoquer une allergie cutanée
H318 Provoque des lésions oculaires graves
H319 Provoque une sévère irritation des yeux
H330 Mortel par inhalation
H331 Toxique par inhalation
H332 Nocif par inhalation
H334 Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
H335 Peut irriter les voies respiratoires
H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges
H340 Peut induire des anomalies génétiques
<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>
H341 Susceptible d'induire des anomalies génétiques *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*
H350 Peut provoquer le cancer *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*
H351 Susceptible de provoquer le cancer *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*
H360 Peut nuire à la fertilité ou au fœtus *<indiquer l'effet spécifique s'il est connu>* *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*
H361 Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus *<indiquer l'effet s'il est connu>* *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*
H362 Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel
Toxicité pour la reproduction, catégorie supplémentaire : effets sur ou via l'allaitement
H370 Risque avéré d'effets graves pour les organes *<ou indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus>* *<indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>*

danger>

H371 Risque présume d'effets graves pour les organes <ou indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>

H372 Risque avère d'effets graves pour les organes <indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>

H373 Risque présume d'effets graves pour les organes <indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>

Dans l'annexe VI partie 3 du règlement CLP (liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses), des lettres sont ajoutées au code à 3 chiffres pour certaines mentions de danger.

H350i Peut provoquer le cancer par inhalation.

H360F Peut nuire à la fertilité.

H360D Peut nuire au fœtus.

H361f Susceptible de nuire à la fertilité.

H361d Susceptible de nuire au fœtus.

H360FD Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.

H361fd Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.

H360Fd Peut nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.

H360Df Peut nuire au fœtus. Susceptible de nuire à la fertilité.

Mentions de danger relatives aux dangers pour l'environnement

H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

H411 Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

H413 Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques

Informations additionnelles sur les dangers

Propriétés physiques

EUH 001 Explosif à l'état sec

EUH 006 Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air

EUH 014 Réagit violemment au contact de l'eau

EUH 018 Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif

EUH 019 Peut former des peroxydes explosifs

EUH 044 Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée

Propriétés sanitaires

EUH 029 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques

EUH 031 Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique

EUH 032 Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique

EUH 066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

EUH 070 Toxique par contact oculaire

EUH 071 Corrosif pour les voies respiratoires

Propriétés environnementales

EUH 059 Dangereux pour la couche d'ozone

Éléments d'étiquetage/informations supplémentaires sur certaines substances et certains mélanges

EUH 201 Contient du plomb. Ne pas utiliser sur les objets susceptibles d'être mâchés ou sucés par des enfants.

EUH 201A Attention! Contient du plomb.

EUH 202 Cyanoacrylate. Danger. Colle à la peau et aux yeux en quelques secondes. À conserver hors de portée des enfants.

EUH 203 Contient du chrome (VI). Peut déclencher une réaction allergique.

EUH 204 Contient des isocyanates. Peut produire une réaction allergique.

EUH 205 Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique.

EUH 206 Attention! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits. Peut libérer des gaz dangereux (chlore).

EUH 207 Attention! Contient du cadmium.

Des fumées dangereuses se développent pendant l'utilisation. Voir les informations fournies par le fabricant. Respectez les consignes de sécurité.

EUH 208 Contient <nom de la substance sensibilisante>. Peut produire une réaction allergique.

EUH 209 Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation.

EUH 209A Peut devenir inflammable en cours d'utilisation.

EUH 210 Fiche de données de sécurité disponible sur demande.

EUH 401 Respectez les instructions d'utilisation pour éviter les risques pour la santé humaine et l'environnement.

Listes des conseils de prudence

Conseils de prudence généraux

P101 En cas de consultation d'un médecin,

garder à disposition le récipient ou l'étiquette

P102 Tenir hors de portée des enfants

P103 Lire l'étiquette avant utilisation

Conseils de prudence – Prévention

P201 Se procurer les instructions avant l'utilisation

P202 Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité

P210 Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer

P211 Ne pas vaporiser sur une flamme nue ou sur toute autre source d'ignition

P220 Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P221 Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles/...

P222 Ne pas laisser au contact de l'air

P223 Éviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée

P230 Maintenir humidifié avec...

P231 Manipuler sous gaz inerte

P232 Protéger de l'humidité

P233 Maintenir le récipient fermé de manière étanche

P234 Conserver uniquement dans le récipient d'origine

P235 Tenir au frais

P240 Mise à la terre/liaison équipotentielle du

récipient et du matériel de réception

P241 Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant

P242 Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles

P243 Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques

P244 S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction

P250 Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements

P251 Récipient sous pression : ne pas perforer, ni brûler, même après usage

P260 Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols

P261 Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols

P262 Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements

P263 Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement

P264 Se laver... soigneusement après manipulation

P270 Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant le produit

P271 Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé

P272 Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail

P273 Éviter le rejet dans l'environnement

P280 Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P281 Utiliser l'équipement de protection indi-

viduel requis

P282 Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection des yeux/du visage

P283 Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges

P284 Porter un équipement de protection respiratoire

P285 Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire

P231+P232 Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité

P235+P410 Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire

Conseils de prudence – Intervention

P301 EN CAS D'INGESTION :

P302 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU :

P303 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) :

P304 EN CAS D'INHALATION :

P305 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX :

P306 EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS :

P307 EN CAS d'exposition :

P308 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée :

P309 EN CAS d'exposition ou d'un malaise :

P310 Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P311 Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P312 Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise

P313 Consulter un médecin

P314 Consulter un médecin en cas de malaise

P315 Consulter immédiatement un médecin

P320 Un traitement spécifique est urgent (voir... sur cette étiquette)

P321 Traitement spécifique (voir... sur cette étiquette)

P322 Mesures spécifiques (voir... sur cette étiquette)

P330 Rincer la bouche

P331 NE PAS faire vomir

P332 En cas d'irritation cutanée :

P333 En cas d'irritation ou d'éruption cutanée :

P334 Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P335 Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau

P336 Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones touchées

P337 Si l'irritation oculaire persiste :

P338 Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer

P340 Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer

P341 S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer

P342 En cas de symptômes respiratoires :

P350 Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon

P351 Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes

P352 Laver abondamment à l'eau et au savon

P353 Rincer la peau à l'eau/se doucher

P360 Rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau la peau et les vêtements contaminés avant de les enlever

P361 Enlever immédiatement les vêtements contaminés

P362 Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation

P363 Laver les vêtements contaminés avant réutilisation

P370 En cas d'incendie :

P371 En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités :

P372 Risque d'explosion en cas d'incendie

P373 NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs

P374 Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales

P375 Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion

P376 Obtenir la fuite si cela peut se faire sans danger

P377 Fuite de gaz enflammé : ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger

P378 Utiliser... pour l'extinction

P380 Évacuer la zone

P381 Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger

P390 Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants

P391 Recueillir le produit répandu

P301+P310 EN CAS D'INGESTION : appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P301+P312 EN CAS D'INGESTION : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise

P301+P330+P331 EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir

P302+P334 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P302+P350 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon

P302+P352 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver abondamment à l'eau et au savon

P303+P361+P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer à l'eau/se doucher

P304+P340 EN CAS D'INHALATION : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer

P304+P341 EN CAS D'INHALATION : s'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut

P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer

P306+P360 EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS : rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau la peau et les vêtements contaminés avant de les enlever

P307+P311 EN CAS d'exposition : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P308+P313 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin

P309+P311 EN CAS d'exposition ou de maladie : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P332+P313 En cas d'irritation cutanée : consulter un médecin

P333+P313 En cas d'irritation ou d'éruption cutanée : consulter un médecin

P335+P334 Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P337+P313 Si l'irritation oculaire persiste : consulter un médecin

P342+P311 En cas de symptômes respiratoires : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

P370+P376 En cas d'incendie : obturer la fuite si cela peut se faire sans danger

P370+P378 En cas d'incendie : utiliser... pour l'extinction

P370+P380 En cas d'incendie : évacuer la zone

P370+P380+P375 En cas d'incendie : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion

P371+P380+P375 En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion

Conseils de prudence – Stockage

P401 Stocker...

P402 Stocker dans un endroit sec

P403 Stocker dans un endroit bien ventilé

P404 Stocker dans un récipient fermé

P405 Garder sous clef

P406 Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en... avec doublure intérieure résistante à la corrosion

P407 Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes

P410 Protéger du rayonnement solaire

P411 Stocker à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F

P412 Ne pas exposer à une température supérieure à 50°C/122°F

P413 Stocker les quantités en vrac de plus de... kg/... lb à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F

P420 Stocker à l'écart des autres matières

P422 Stocker le contenu sous...

P402+P404 Stocker dans un endroit sec. Stocker dans un récipient fermé

P403+P233 Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche

P403+P235 Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais

P410+P403 Protéger du rayonnement solaire. Stocker dans un endroit bien ventilé

P410+P412 Protéger du rayonnement solaire. Ne pas exposer à une température supérieure à 50°C/122°F

P411+P235 Stocker à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F Tenir au frais

Conseils de prudence – Élimination

P501 Éliminer le contenu/récipient dans...

Bibliographie

Recueil de sujets de concours

- T. Barilero, A. Deleuze, M. Emond, H. Monin-Soyer, **Travaux pratiques de chimie tout prêts**, Édition Rue d'Ulm, 2008.
- T. Zabulon, V. Prévost, R.-E. Eastes, F. Daumarie, **L'épreuve de travaux pratiques de chimie à l'oral des concours. Sujets corrigés et commentés par des membres du jury**, Édition Rue d'Ulm, 2002.

Recueils de manipulations

- J.-P. Bayle, **400 manipulations commentées de chimie organique vol. 1, Ellipses**, 2006.
- M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, **Chimie organique expérimentale**, Hermann, 1987.
- D. Cachau-Herreillat, **Des expériences de la famille Acide-Base**, De Boeck, 2009.
- D. Cachau-Herreillat, **Des expériences de la famille Réd-Ox**, De Boeck, 2007.
- F. Daumarie, P. Griesmar, **Florilège de la chimie pratique**, Hermann, 1998.
- É. Florentin, J. Jézéquel, H. Monin-Soyer, **Établissement du diagramme binaire isobare chloroforme-acétone, grâce à des mesures d'indice de réfraction**, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 879 (2), Décembre 2005.
- B. Fosset, C. Fosset, A. Masson, C. Mingotaud, **Chimie physique expérimentale**, Hermann, 2000.
- J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq, **La chimie expérimentale**, Dunod, 2004.
- J. Sarrazin, M. Verdaguer, **L'oxydoréduction**, Ellipses, 2009.
- C. Valette, V. Courilleau-Haverlant, M. Capon, **Chimie des couleurs et des odeurs**, *Cultures et techniques*, 1996.

Ouvrages généraux sur la chimie analytique

- J. Mendham, R. C. Denney, J. Barnes, M. Thomas, **Analyse chimique quantitative de Vogel**, De Boeck, 2005.
- F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, **Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes**, Dunod, 2009.
- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, **Chimie analytique**, De Boeck, 1997.

Ouvrages généraux sur la chimie organique

- M. Chavanne, A. Jullien, G.-J. Beaudoin, **Chimie organique expérimentale**, Belin, 1999.
- L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, **Experimental Organic Chemistry : Standard and Microscale**, Blackwell Science Ltd, 1998.
- A. I. Vogel, A. R. Tatchell, B. S. Furnis, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**, Prentice Hall, 1989.

Documents relatifs aux incertitudes

- Nombres, mesures et incertitudes, **Direction générale de l'enseignement scolaire (DGESCO – IGEN)**, *Mai 2010*.
- F.-X. Bally, J.-M. Berroir, **Incertitudes expérimentales**, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 928, **Novembre 2010**.
- D. Beaufls, **Régression linéaire et incertitudes expérimentales**, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 796, **Juillet/Août/Septembre 1996**.
- R. Moreau, **Mesures, erreurs et incertitudes en physique-chimie** dans **La pluridisciplinarité dans les enseignements scientifiques – Tome 2 : La place de l'expérience**, *Actes de l'université d'été, du 9 au 13 juillet 2001, Cachan*.
- J. Treiner, **Variabilité, incertitude, erreur**, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 930, **Janvier 2011**.

Documents relatifs à la sécurité et au risque chimique

- M.-H. Aubert, S. Bernier, A. Brendel, B. Diers, **150 fiches pratiques, Sécurité des produits chimiques au laboratoire**, *Dunod*, **2011**.
- Site de l'Institut National de Recherche et de Sécurité au travail (I.N.R.S.) : www.inrs.fr.

Usuels de chimie

- M. Bernard, F. Busnot, **Usuel de chimie générale et minérale**, *Dunod*, **1996**.
- J. Tonneau, **Tables de chimie, un mémento pour le laboratoire**, *De Boeck*, **2000**.

Quelques sites internet

- Ressources nationales de chimie : <http://www.educnet.education.fr/rnchimie/>
- CultureSciences-Chimie : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/>

Index

- abaissement cryoscopique, 118
- abaque, 109, 149
- Abbe (réfractomètre d'), 121
- absorbance, 72
- accident, 11
- activité optique, 127
- adsorbant, 111, 133
- adsorption, 111
- agitateur magnétique chauffant, 84
- allonge à KNO₃, 58
- alumine, 112, 135
- ampoule à décanter, 97
- ampoule d'addition isobare, 77, 143, 150
- ampoule de coulée, 77, 143, 150
- analyseur, 127
- appareil de mesure, 19
- argon, 86
- Arrhénius (loi d'), 83
- azéotrope, 152

- bain d'eau, 84
- bain d'huile, 84
- balance, 35
- balance de pesée grossière, 78
- balance de précision, 78
- ballon, 28, 77
- barreau aimanté, 34, 95
- bécher, 27
- Beer-Lambert (loi de), 73
- bidon de récupération, 16
- Biot (loi de), 127
- blouse, 10
- bouilleur, 145
- boy, 84
- brûlure, 11
- brut réactionnel, 79, 96, 97, 115, 138, 147
- Büchner (entonnoir), 79, 94, 143
- burette graduée, 22, 29, 42

- C.M.R. (substance), 16
- calomel, 53
- calorifugation, 90, 151
- caractérisation, 71, 77, 117, 121, 127
- cartouche poreuse, 92
- CCM, **111**
- CCM préparative, 116

- célite, 96
- cellule conductimétrique, 65
- cellule polarimétrique, 129
- cercle chromatique, 71
- chauffage à reflux, 79, **83**, 89, 92, 143
- chauffe-ballon, 84
- chiffre significatif, 21
- chlorure de calcium anhydre, 86
- chromatographie en phase gazeuse, 140
- chromatographie en phase liquide à haute performance, 140
- chromatographie sur colonne, 80, **133**
- chromatographie sur couche mince, 79, **111**, 138, 142
- Clapeyron (relation de), 108
- classe de verrerie, 29
- co-dépôts, 113
- co-solvants, 144
- coefficient d'absorption molaire, 73
- coefficient de partage, 97
- colonne à distiller, 146, 148
- colorimètre, 45, 72
- conductance, 65
- conductance corrigée, 68
- conductimètre, 65
- conductimétrie, **65**
- conductivité, 65
- conductivité molaire ionique, 65
- conseils de prudence, 14, 157
- constante de cellule, 66
- courbe d'analyse thermique, 148, 151
- courbe d'étalonnage, 39, 74, 124
- couverture anti-feu, 11
- cristalliseur, 27
- critère de séchage, 105
- cuve, 72, 76

- Dean-Stark (appareil de), **87**, 151
- décantation, 97, 151
- déchet chimique, 16, 17
- dégazage, 99
- densité, 78, 87, 97, 98
- déplacement d'équilibre, 87, 91, 145
- dépôt, 113, 136

- dépôt « solide », 140
 desséchant, 86, 105
 dextrogyre, 127
 diagramme binaire, 88, 146, 147, 150
 diazote, 86
 différentielle logarithmique, 24
 dilution, 32, 65, 68, 70
 distillat, 145
 distillation, 80, 87, 107, **145**
 distillation élémentaire, 145
 distillation fractionnée, 146
 distillation fractionnée sous pression réduite, 149
 distillation simple, 145
 dosage, **39**
 dosage colorimétrique, 45, 74
 dosage par étalonnage, 39, 74, 124
 dosage spectrophotométrique, 71
 douche, 11
- ébullition, 109, 110
 écart-type expérimental, 20, 130
 échelle de teinte, 75
 électrode au calomel saturée (E.C.S.), 53, 60
 électrode au sulfate mercurieux, 58
 électrode d'argent, 52
 électrode de platine, 52
 électrode de référence, 51, 59
 électrode de travail, 51
 électrode de verre, 52, 59, 63
 électrode indicatrice, 51, 59
 électrode spécifique, 52, 59
 électrode standard à hydrogène (E.S.H.), 53
 électrodes de verre combinées, 60
 électrode métallique, 52
 éluant, 111, 133
 élution, 111, 138
 empois d'amidon, 49
 émulsion, 100
 entonnoir, 77
 entonnoir en verre fritté, 94
 entraînement à la vapeur, 153
 éprouvette graduée, 28, 78
 équi-pénombre, 129
 équilibre de partage, 97
 équipements de protection collective, 11
- équipements de protection individuelle, 10
 équivalence, 40
 erlenmeyer, 27
 erreur alcaline, 63
 erreur de parallaxe, 30
 erreur de titrage, 23, 40, 47
 essai à la goutte, 50
 essorage, 79, **93**, 141
 étalonnage, 60, 67, 118, 125
 éthanol absolu, 152
 étiquette, 13
 étuve, 79, 95, 143
 évaporateur rotatif, 79, 95, 105, **107**, 137, 144
 évaporation, 110
 extincteur, 12
 extracteur (de Soxhlet), 92
 extraction liquide/liquide, 79, **97**
 extractions multiples, 102
- feu, 12
 fiche de données de sécurité (F.D.S.), 16
 filtrat, 93
 filtration, 79, **93**
 filtration à chaud, 144
 fin de titrage, 40
 fiole à vide, 94
 fiole jaugée, 28, 32
 fixation, 84
 force électromotrice, 54
 fraction, 137, 148
 fritté (verre), 94
 front de l'éluant, 114, 134
- gamme étalon, 75
 gants, 10, 85, 118
 garde à $\text{CaCl}_{2(s)}$, 86
 gaz inerte, 86
 gel de silice, 135
 gradient de polarité, 134
 graisse à rodage, 28, 86, 149
- hétéroazéotrope, 88, 150
 hotte aspirante, 11
 hydrodistillation, 130, 150
 hydroxyde de baryum, 92
 hygroscopique, 36

- ul style="list-style-type: none; padding-left: 0;">
- identification, 111, 121
- impuretés, 141
- incertitude, **19**, 29, 33, 44, 49, 56, 62, 69, 124
- incertitude élargie, 24
- indicateur coloré, 40, 45
- indicateur coloré acido-basique, 45
- indicateur coloré rédox, 46
- indicateur de fin de réaction, 40, 45
- indicateur fluorescent, 114
- indice de réfraction, 80, 121
- institut national de recherche et de sécurité (I.N.R.S.), 16
- iodes, 49
- Kofler (banc), 80, **117**, 142
- lampe UV, 113
- Laurent (polarimètre de), 128
- lavage, 79, 94, 98
- lentilles de contact, 11
- lévogyre, 127
- ligne de dépôt, 113, 134
- lunettes de sécurité, 10
- masse, 32, 35, 78, 109, 135
- mélange de solvants, 134
- ménisque, 30
- mention d'avertissement, 14
- mentions de danger, 14, 155
- méthode de la dérivée, 56, 62
- méthode des tangentes, 56, 62, 69
- migration, 113, 134
- moyenne arithmétique, 20
- Nernst (relation de), 51
- niveau de confiance, 25
- noir de platine, 66, 70
- notation scientifique, 19
- numéros d'appel d'urgence, 12
- ohmmètre, 66
- olive aimantée, 85
- papier filtre, 94
- papier pH, 101
- pesée, **35**, 78
- phase mobile, 111, 133
- phase stationnaire, 111, 133
- pHmètre, 60
- pHmétrie, **59**
- photodétecteur, 72
- pictogrammes de danger, 14
- pierre ponce, 84, 145
- pince à burette, 42
- pince trois doigts, 85
- pipette graduée, 28, 78
- pipette jaugée, 22, 28, 43, 61, 78
- pipette Pasteur, 30
- pis de vache, 149
- plan de polarisation, 127
- plateau théorique, 148
- platine platiné, 66
- point de nucléation, 144
- point éclair, 17
- poire à pipeter, 30
- polarimètre, 127
- polarimétrie, 80, **127**
- polariseur, 127
- polarité, 111, 134
- pompe, 93, 107, 149
- porosité, 94
- porteurs de charge, 65
- potentiel, 51
- potentiel de membrane, 63
- potentiomètre, 51, 60
- potentiométrie, **51**, 59
- pouvoir rotatoire, 127
- pouvoir rotatoire spécifique, 80, 128
- pouvoir séparateur, 148
- pression de vapeur saturante, 108
- prisme, 121
- produits interdits, 17
- projection chimique, 11
- projection oculaire, 11
- propagation des incertitudes, 22
- propipette, 30
- protocité, 111, 134
- purification, 80, 118, 133, 141, 145
- rapport frontal, 115
- rayonnement électromagnétique, 71
- réacteur, 77
- recristallisation, 80, 118, **141**
- reflux, 79, **83**, 89, 92, 143
- réfraction limite, 122
- réfractométrie, **121**
- réfrigérant, 83
- règlement C.L.P., 13
- relargage, 98
- reproductibilité, 20

- retard à l'ébullition, 84, 108, 145
 réticule, 123
 retours d'eau, 95
 révélation, 114
 rince-œil, 11
 risque chimique, **13**
 rodage, 28, 85, 86, 109, 149
- sable de Fontainebleau, 136
 sabot de pesée, 32, 36
 séchage, 79, **105**
 sécurité, **9**, 31, 85, 99, 109, 135
 séparation, 97, 107, 111, 145
 silice, 112, 135
 Snell-Descartes (relation de), 121
 solide étalon, 118
 solubilité, 141
 solution tampon, 60
 solvant amphiprotique, 64
 solvant de recristallisation, 141
 sorbonne, 11
 soucoupe de pesée, 32, 36
 Soxhlet (appareil de), **91**
 spectre d'absorption, 72
 spectrophotomètre, 71
 spectrophotométrie UV-visible, **71**, 80
 stockage, 13
 Student (coefficient de), 24
 sublimation, 118
 sulfate de magnésium anhydre, 105
 sulfate de sodium anhydre, 105
 support élévateur, 84
 synthèse, 77
 système dispersif, 72
- tableau d'engagement, 78, 80
 tamis moléculaire, 106
 tare, 36
 teinte sensible, 46
 température d'ébullition, 83, 108, 141, 148
- température de décomposition, 118
 température de fusion, 80, **117**, 142
 tenue vestimentaire, 9
 tête à distiller, 145
 thiodène, 49
 titrage, **39**
 titrage colorimétrique, 23, **45**, 74
 titrage conductimétrique, 67, 68
 titrage direct, 39, 40
 titrage en retour, 39, 41
 titrage gravimétrique, 44
 titrage indirect, 39, 41
 titrage pHmétrique, 61, 69
 titrage potentiométrique, 51
 titrage volumétrique, 39
 trait de jauge, 31
 traitement statistique, 20
 transfert quantitatif, 36, 78
 transmittance, 72
 trituration, 95
 trompe à eau, 93, 107, 149
 tube à essais, 27
 tube capillaire, 113, 153
 tubes témoins, 48
- Van't Hoff (loi de), 142
 Venturi (effet), 93
 vernier, 129
 verre à pied, 27
 verre cassé, 16
 verre fritté (entonnoir), 94
 verrerie, **27**, 110
 verrerie de prélèvement et de mesure, 28
 verrerie de stockage, 27
 Vigreux (colonne), 146
 voltmètre, 51, 60
 volume de fin de titrage, 40
 volume équivalent, 40, 45
- zone de virage, 43, 46